



**HAL**  
open science

# Etude de l'élaboration par fabrication additive d'alliages à base de cobalt à durcissement structural

Thibaut Froeliger

► **To cite this version:**

Thibaut Froeliger. Etude de l'élaboration par fabrication additive d'alliages à base de cobalt à durcissement structural. Génie chimique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI008 . tel-04496895

**HAL Id: tel-04496895**

**<https://theses.hal.science/tel-04496895v1>**

Submitted on 9 Mar 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

**Étude de l'élaboration par fabrication additive d'alliages à base de cobalt à durcissement structural**

**Assessment of the elaboration by additive manufacturing of precipitation hardened cobalt-based superalloys**

Présentée par :

**Thibaut FROELIGER**

Direction de thèse :

**Rémy DENDIEVEL**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, SIMAP Grenoble INP

Directeur de thèse

**Didier LOCQ**

INGENIEUR DE RECHERCHE, ONERA

Co-encadrant de thèse

**Louise TOUALBI**

INGENIEUR DE RECHERCHE, ONERA

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

**Charles-André GANDIN**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEMEF- MINES ParisTech

**Jean-Philippe COUZINIE**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ICMPE

Thèse soutenue publiquement le **7 mars 2023**, devant le jury composé de :

**Rémy DENDIEVEL**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, SIMAP Grenoble INP

Directeur de thèse

**Charles-André GANDIN**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEMEF- MINES ParisTech

Président & Rapporteur

**Jean-Philippe COUZINIE**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ICMPE

Rapporteur

**Muriel VERON**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, SIMAP Grenoble INP

Examinatrice

**Christophe COLIN**

MAITRE DE RECHERCHE, Centre des Matériaux - MINES ParisTech

Examineur

**Didier LOCQ**

INGENIEUR DE RECHERCHE, ONERA

Co-encadrant de thèse

**Louise TOUALBI**

INGENIEUR DE RECHERCHE, ONERA

Co-encadrante de thèse

Invités :

**Stéphane ABED**

INGENIEUR DOCTEUR, AddUp





---

# REMERCIEMENTS

---

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'unité Science et Ingénierie des mAtériaux Métalliques (SIAM) du Département matériaux et structures de l'ONERA. Il s'inscrit dans le cadre d'un laboratoire commun entre l'ONERA et Poly-Shape puis AddUp dédié aux Nouveaux Alliages pour la Fabrication Additive (Lab-NAFA).

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Tout d'abord, je souhaite remercier Charles-André Gandin d'avoir présidé mon jury de thèse lors de la soutenance. Je remercie à nouveau Charles-André Gandin et également Jean-Philippe Couzinié, mes deux rapporteurs, d'avoir consacré du temps à mon manuscrit et à sa relecture mais aussi pour les discussions lors de la soutenance. Je remercie aussi Muriel Véron et Christophe Colin pour leur participation à mon jury et les échanges qui en ont découlés.

Je tiens ensuite à remercier mon équipe encadrante. En premier lieu, j'adresse mes remerciements à mon directeur de thèse Rémy Dendievel pour avoir dirigé ce travail mais aussi pour ses conseils et sa disponibilité à distance ou lors de mes déplacements à Grenoble. Un grand merci ensuite à Didier Locq pour m'avoir guidé dans ce travail de thèse, pour ses conseils précieux et pour son accompagnement au quotidien à l'ONERA, ou lors des missions plus ou moins fructueuses à Salon-de-Provence (RIP la sonotrode) et à Clermont-Ferrand. Merci de m'avoir transmis le goût pour les superalliages. Je remercie aussi Louise Toualbi pour son encadrement et son aide précieuse lors de mes travaux, pour m'avoir permis de m'essayer à l'enseignement ou à l'encadrement et aussi particulièrement lors de la préparation de mes premiers congrès et de mon premier article. Je tiens aussi à remercier Marc Thomas, le responsable du laboratoire commun NAFA, pour m'avoir fait confiance lors de ces travaux mais aussi pour avoir trouvé des solutions et pérennisé le labcom lors de la pandémie.

Je souhaite exprimer ma gratitude aux différentes équipes que j'ai pu côtoyer chez Poly-Shape puis AddUp. Tout d'abord, je tiens à remercier Edouard Chauvet, Arnaud Ferrandez, Bastien Audouard et Thomas Baizeau pour leur expertise et pour m'avoir initié à la fabrication additive DED. Je tiens aussi à remercier Thomas Elcrin, Thomas Pieroni et Frederic Sarr pour avoir pris le relais dans le projet au cours de la dernière ligne droite mais aussi pour nos échanges et votre disponibilité, que cela soit à Clermont-Ferrand ou à distance.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes ayant participé à ce travail lors de mes années de thèse. Tout d'abord, je souhaite remercier l'équipe de Palaiseau : Olivier Godde, Cédric Lopes, Christophe Rouaud et Frederic Farci, pour leurs élaborations, atomisations, traitements thermiques... Je souhaite aussi remercier Nicolas Horezan et Denis Boivin du laboratoire MEB pour les nombreuses heures d'acquisition et de traitement qu'ils m'ont consacrées mais aussi pour la transmission de leurs

---

connaissances. Merci à Maria Tsoutsouva, Jean-Sébastien Mérot et Frédéric Fossard pour leurs analyses aux rayons X, l'excavation des lames FIB et les observations au MET. Je souhaite aussi remercier Yves Renollet pour son aide précieuse en analyse d'images. Merci à Jean-Didier Garaud pour son aide indispensable sur Zset. Merci à Didier Mezieres pour les essais de fluage. Un grand merci à Sophie Garabedian et Isabelle Aurenche que j'ai dû embêter à maintes reprises pour mes ordres de mission.

Je souhaite aussi remercier Guilhem Martin, Arthur Despres et Muriel Veron pour l'aide qu'ils m'ont apportée afin de mieux appréhender la complexité de la fabrication additive mais aussi pour le temps qu'ils m'ont accordé lors de nos discussions.

Je souhaite également remercier les personnes que j'ai pu côtoyer tous les jours. Merci à Agnès Bachelier-Locq pour les analyses ATD mais aussi pour les différents gâteaux que j'ai pu goûter. Merci à Catherine Rio pour les analyses chimiques et tous les autres petits problèmes qu'elle m'a aidé à résoudre. Merci à Théo Guerin pour toutes les découpes, le polissage, les observations, la musculation et j'en passe. Merci à Sabrina, pour avoir apporté un regard nouveau mais aussi pour avoir engendré autant de résultats lors de son stage. Merci à Etienne Rimpot, Cécile Davoine, Sébastien Mercier, Thomas Ghéno, Matthieu Degeiter, Mikael Perrut et à tous ceux que j'oublie.

Merci aussi à tous ceux que j'ai pu rencontrer et qui ont enrichi cette expérience. Je pense particulièrement à Théo (à nouveau), Gwenaëlle, Xavier, Camille, Thibaut, Baptiste pour les fous rires à l'ONERA comme à l'extérieur. Merci aussi aux nouveaux, Sabrina, Florian, Lucille, Pauline ainsi qu'à tous les doctorants et stagiaires anciens et nouveaux que j'ai pu côtoyer.

Enfin je souhaite remercier mes parents et ma sœur ainsi que mes amis pour leur soutien. Mes derniers remerciements vont à Lauriane, mon petit cœur, qui m'a soutenu, aidé et supporté jusqu'à la soutenance tout au long de cette thèse. J'espère que tu n'as pas fait une overdose de superalliages ou de fabrication additive.

---

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>Table des matières</b>	<b>5</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>1 Étude bibliographique</b>	<b>13</b>
1.1 Les superalliages à base de cobalt . . . . .	14
1.1.1 Caractéristiques générales des superalliages . . . . .	14
1.1.2 Découverte des superalliages à base de cobalt biphasés $\gamma/\gamma'$ . . . . .	15
1.1.3 Développement des superalliages à base de cobalt et effet des différents éléments d'alliage . . . . .	16
1.2 Les techniques de fabrication additive métallique . . . . .	20
1.2.1 Techniques de FA métalliques et leurs particularités . . . . .	20
1.2.2 Présentation du procédé DED . . . . .	21
1.2.3 Cycles thermiques lors de la FA et conséquences . . . . .	22
1.3 Les différents mécanismes de fissuration en FA . . . . .	24
1.3.1 Fissuration à la solidification . . . . .	24
1.3.2 Fissuration par liquation . . . . .	26
1.3.3 Fissuration par chute de ductilité . . . . .	27
1.3.4 Fissuration lors de la précipitation . . . . .	28
1.3.5 Mécanismes de fissuration en fabrication additive dans les superalliages . . . . .	29
1.4 Les moyens d'éviter la fissuration en FA . . . . .	30
1.4.1 Réduction des déformations thermiques . . . . .	30
1.4.2 Réduction du domaine de température de solidification . . . . .	33
1.4.3 Modification de la microstructure . . . . .	35
1.4.4 Post-traitement des matériaux fissurés . . . . .	37
Conclusion du chapitre 1 . . . . .	39
<b>2 Procédures expérimentales</b>	<b>41</b>
2.1 Alliages PASCo . . . . .	42
2.2 Élaboration des alliages . . . . .	43
2.2.1 Voie métallurgie des poudres pour la FA . . . . .	43
2.2.2 Voie métallurgie des poudres conventionnelle . . . . .	44

2.2.3	Voie coulée . . . . .	44
2.3	Paramétries utilisées en DED . . . . .	45
2.3.1	Paramétries DED . . . . .	47
2.3.2	Énergie volumique $E_V^*$ . . . . .	48
2.4	Préparation des échantillons . . . . .	48
2.5	Microscopie optique . . . . .	49
2.6	Microscopie électronique à balayage . . . . .	50
2.7	Microscopie électronique à transmission . . . . .	52
2.8	Diffraction des rayons X . . . . .	53
2.9	Analyse thermique différentielle . . . . .	54
2.10	Essais mécaniques . . . . .	54
2.10.1	Indentation Vickers . . . . .	54
2.10.2	Essais de fluage . . . . .	55
2.11	Thermo-Calc . . . . .	56
2.12	ZeBuLon . . . . .	57
	Conclusion du chapitre 2 . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Étude du comportement des superalliages à base de cobalt par fabrication additive.</b>	<b>59</b>
	Introduction . . . . .	60
3.1	Liens entre paramètres DED et microstructures brutes de FA . . . . .	60
3.1.1	Effet des paramètres de premier ordre : puissance, vitesse, débit matière . . . . .	60
3.1.2	Influence de la machine de fabrication additive . . . . .	71
3.1.3	Effet du recouvrement . . . . .	75
3.2	Effet de l'élaboration DED sur les ségrégations et précipitations . . . . .	76
3.2.1	Ségrégations en éléments majeurs et conséquences sur la précipitation durcissante	77
3.2.2	Ségrégation en éléments mineurs et précipitation interdendritique dans l'alliage PASCo-01 . . . . .	81
3.2.3	Ségrégation en éléments mineurs et précipitation interdendritique dans les alliages PASCo-02 et PASCo-03 . . . . .	87
3.3	Effet des traitements thermiques post-FA sur la microstructure . . . . .	90
3.3.1	Évolution de la structure granulaire avec différents traitements thermiques . . . . .	91
3.3.2	Évolution de la phase durcissante et de la précipitation interdendritique avec différents traitements thermiques . . . . .	98
	Conclusion du chapitre 3 . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Lien entre microstructures et fissuration</b>	<b>107</b>
	Introduction . . . . .	108
4.1	Caractérisation des fissures dans les alliages PASCo . . . . .	108
4.2	Rôle des ségrégations et de la précipitation interdendritique . . . . .	110
4.2.1	Stabilisation du film liquide aux espaces interdendritiques . . . . .	110
4.2.2	Liquation des phases indésirables . . . . .	116
4.2.3	Effet de la précipitation interdendritique non dissoute . . . . .	117
4.3	Rôle des contraintes thermiques et résiduelles . . . . .	119
4.3.1	Effet des grandeurs thermiques sur l'évolution des contraintes lors et après l'élaboration par FA . . . . .	119

4.3.2	Effet du préchauffage du substrat . . . . .	125
4.4	Rôle des joints de grains . . . . .	126
	Conclusion du chapitre 4 . . . . .	129
<b>5</b>	<b>Contrôle des microstructures</b>	<b>131</b>
	Introduction . . . . .	132
5.1	Effets thermiques sur la microstructure brute de FA . . . . .	132
5.1.1	Calcul des grandeurs thermiques . . . . .	132
5.1.2	Obtention des cartes de transition de microstructures colonnaires vers équiaxes . . . . .	137
5.1.3	Carte de transition de microstructures colonnaires vers équiaxes des alliages PASCo139 . . . . .	
5.2	Modification des stratégies de lasage . . . . .	139
5.2.1	Observations microstructurales . . . . .	141
5.2.2	Simulations thermiques . . . . .	146
5.3	Implémentation d’ultrasons . . . . .	152
5.3.1	Montage expérimental . . . . .	153
5.3.2	Observations microstructurales de l’état brut de FA . . . . .	155
5.3.3	Observations microstructurales à la suite de traitements thermiques . . . . .	160
	Conclusion du chapitre 5 . . . . .	161
<b>6</b>	<b>Modifications des compositions chimiques</b>	<b>163</b>
	Introduction . . . . .	164
6.1	Sélection d’un alliage résistant à l’oxydation . . . . .	164
6.1.1	Présentation des candidats . . . . .	164
6.1.2	Caractérisation de la précipitation . . . . .	165
6.1.3	Résistance à l’oxydation . . . . .	170
6.2	Modification des teneurs en éléments mineurs . . . . .	173
6.2.1	Choix des modifications . . . . .	173
6.2.2	Simulations thermodynamiques des nouvelles compositions . . . . .	175
6.2.3	Élaboration par DED . . . . .	178
6.2.4	Oxydation et caractérisations mécaniques . . . . .	186
6.3	Couplage avec le contrôle des microstructures . . . . .	196
6.3.1	Modification des stratégies de lasage . . . . .	196
6.3.2	Traitement ultrasonique <i>in-situ</i> . . . . .	199
	Conclusion du chapitre 6 . . . . .	203
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>205</b>
	Conclusion générale . . . . .	205
	Perspectives . . . . .	207
<b>A1</b>	<b>Annexes</b>	<b>211</b>
A1.1	Premières paramétries des mono-cordons . . . . .	211
A1.2	Paramétries DED de Poly-Shape et d’AddUp . . . . .	213
A1.3	Énergie volumique $E_V^*$ . . . . .	214
A1.4	Influence du substrat sur les dépôts . . . . .	215
A1.5	Obtention des valeurs intrinsèques des cartes de solidification des alliages PASCo . . . . .	216

---

<b>A2 Communications et publications</b>	<b>219</b>
A2.1 Communications orales . . . . .	219
A2.2 Publications . . . . .	220
<b>Bibliographie</b>	<b>221</b>

---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Dans le domaine aéronautique, les objectifs sont plus que jamais l'optimisation des performances des avions. Pour ce faire, la taille des moteurs doit être réduite tout en conservant, voire améliorant, leur poussée. Dans le domaine des superalliages pour aubes et disques de turbines, cela revient donc aussi à augmenter les températures d'utilisation tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques à chaud. L'atteinte de cet objectif passe par le développement de nouvelles nuances d'alliages ayant des températures de stabilité de la phase durcissante de plus en plus élevées.

D'autre part, la fabrication conventionnelle de pièces en superalliage est constituée de nombreuses étapes d'élaboration, de mise en forme et de post-traitements pour mener à l'obtention de pièces conformes aux normes exigeantes de l'aéronautique. L'une des problématiques actuelles est de réduire ces étapes d'élaboration tout en concevant des géométries de plus en plus complexes. La fabrication additive s'avère être une solution adaptée puisqu'elle combine une rapidité d'élaboration de pièces proches des cotes demandées et une limitation des étapes de fabrication. De plus, la fabrication additive peut être envisagée pour effectuer des réparations directement sur l'appareil, ce qui pourrait permettre de réduire les temps de révision au sol des avions. Cette nouvelle technique d'élaboration a donc suscité l'intérêt des industriels. Toutefois, l'élaboration par fabrication additive n'est pas forcément aisée pour tous les alliages. Certains matériaux, notamment les superalliages à forte fraction de phase durcissante et à composition chimique complexe, sont sensibles à plusieurs mécanismes de fissuration pendant leur élaboration par fabrication additive [1].

Dans le but d'augmenter les températures d'utilisation des pièces tournantes, une nouvelle famille de superalliages biphasés  $\gamma/\gamma'$  avec une base de cobalt a émergé [2]. Ces alliages sont relativement récents, mais ils présentent des caractéristiques prometteuses pour composer une future génération de superalliages. D'une part, leurs températures de solidus sont supérieures à celles des superalliages à base de nickel [3]. Et d'autre part, le faible durcissement de la phase  $\gamma'$  des superalliages à base de cobalt pour de fortes vitesses de refroidissement devrait les rendre peu sensibles à la fissuration lors de la précipitation  $\gamma'$  [4], phénomène largement rencontré et fortement néfaste dans les superalliages à base de nickel élaborés par fabrication additive. Cependant, leur composition chimique complexe, nécessaire à de bonnes propriétés mécaniques, ne devrait pas les préserver des phénomènes de fissuration en phase liquide.

Au début de ce travail de thèse, il n'existait pas d'études sur l'élaboration en fabrication additive par projection de poudre et/ou fusion laser de ces nouveaux superalliages. Le laboratoire NAFA (Nouveaux Alliages pour la Fabrication Additive), laboratoire commun entre l'ONERA, Poly-Shape et le SIMAP (partenaire tiers), a été créé en 2018 dans l'optique de développer de nouveaux alliages pour la

fabrication additive. Ce laboratoire, sous subventions ANR, vise à développer, *via* la fabrication additive, de nouvelles nuances d'alliages métalliques dédiées à une utilisation dans le domaine aéronautique. Poly-Shape a mis à disposition quelques machines en lits de poudres et en projection de poudres par fusion laser parmi celles de son parc. Quant à l'ONERA, ses moyens d'atomisation des poudres et de caractérisation ont été mis à contribution. Cependant, en 2020 et suite à la crise sanitaire du COVID, la gouvernance de Poly-Shape a changé pour rejoindre le groupe AddUp. Les activités d'élaboration du laboratoire ont donc migré vers cette nouvelle entité.

Ce travail de thèse, qui s'inscrit dans ce laboratoire commun, a pour but de répondre à plusieurs objectifs : le premier consiste à étudier la faisabilité de l'élaboration des superalliages à base de cobalt par fabrication additive ; quant au second objectif, il découle directement du premier et a pour but de permettre d'élaborer de façon additive des pièces saines et sans fissure de superalliages à base de cobalt à durcissement structural.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation des superalliages et de leurs caractéristiques mais aussi à l'introduction du procédé de fabrication additive et notamment du procédé de projection de poudres et de fusion laser (DED). Une revue bibliographique est également présentée afin d'établir les liens entre les problèmes de fissuration rencontrés en fabrication additive dans les superalliages en général et les matériaux mis en œuvre dans cette thèse. Enfin, différentes voies, issues de la littérature, visant à éviter ces problèmes lors de la fabrication ou en post-élaboration sont introduites.

Le second chapitre est constitué des différentes procédures d'élaboration mises en œuvre lors de ce travail. Ce chapitre regroupe aussi la présentation des moyens expérimentaux utilisés et les méthodes appliquées lors des observations.

Dans un troisième chapitre, une caractérisation microstructurale multi-échelle des matériaux élaborés par fabrication additive est présentée. Ce chapitre permet d'établir des liens entre les paramètres procédé et la microstructure brute de fabrication. Ce chapitre présente les états bruts de fabrication en termes de structure des grains, de ségrégations chimiques et de précipitation. Des fissures sont aussi observées dans le cadre de ces caractérisations mais leur étude fait l'objet d'un chapitre dédié, le chapitre 4. La dernière partie du chapitre 3 est consacrée à l'optimisation des microstructures *via* des traitements thermiques post-élaboration.

Les fissures observées dans les échantillons bruts de fabrication additive sont finement caractérisées dans le chapitre 4. Le mécanisme de fissuration est clairement identifié ainsi que ses origines lors de l'élaboration par fabrication additive. Plusieurs causes sont mises en avant comme notamment les contraintes thermiques dues au dépôt multi-couche, les ségrégations chimiques lors de la solidification mais aussi la particularité des microstructures des échantillons bruts d'élaboration.

Une première voie d'amélioration de la résistance à la fissuration des alliages est proposée dans le chapitre 5. Celle-ci repose sur le contrôle de la microstructure brute de fabrication additive. Une première méthode s'est appuyée sur la modification des stratégies de dépôts des poudres avec un effet immédiat sur les microstructures brutes de fabrication additive et les gradients thermiques. Une seconde méthode, qui consiste à utiliser l'émission d'ultrasons lors des dépôts multi-couche, a été mise en œuvre, dans le but de limiter les ségrégations chimiques et de favoriser la répartition des contraintes thermiques dans des microstructures affinées.

Une seconde voie d'amélioration est proposée dans le chapitre 6. Grâce à une bonne compréhension du chemin de solidification des alliages lors de la fabrication additive, des modifications chimiques adaptées ont été apportées aux alliages. Le but étant d'éviter le phénomène de fissuration lors de l'élaboration tout en conservant les propriétés à chaud des alliages. L'effet de ces modifications chimiques

est évalué en termes de réponse à la fissuration lors de l'élaboration mais également dans le cadre d'une campagne d'essais d'oxydation et d'essais mécaniques.

Enfin, les principales conclusions de ces travaux sont présentées ainsi que plusieurs perspectives pour de futures améliorations.



---

# ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

## Sommaire du chapitre

---

<b>1.1 Les superalliages à base de cobalt</b>	<b>14</b>
1.1.1 Caractéristiques générales des superalliages	14
1.1.2 Découverte des superalliages à base de cobalt biphasés $\gamma/\gamma'$	15
1.1.3 Développement des superalliages à base de cobalt et effet des différents éléments d'alliage	16
<b>1.2 Les techniques de fabrication additive métallique</b>	<b>20</b>
1.2.1 Techniques de FA métalliques et leurs particularités	20
1.2.2 Présentation du procédé DED	21
1.2.3 Cycles thermiques lors de la FA et conséquences	22
<b>1.3 Les différents mécanismes de fissuration en FA</b>	<b>24</b>
1.3.1 Fissuration à la solidification	24
1.3.2 Fissuration par liquation	26
1.3.3 Fissuration par chute de ductilité	27
1.3.4 Fissuration lors de la précipitation	28
1.3.5 Mécanismes de fissuration en fabrication additive dans les superalliages	29
<b>1.4 Les moyens d'éviter la fissuration en FA</b>	<b>30</b>
1.4.1 Réduction des déformations thermiques	30
1.4.2 Réduction du domaine de température de solidification	33
1.4.3 Modification de la microstructure	35
1.4.4 Post-traitement des matériaux fissurés	37
<b>Conclusion du chapitre 1</b>	<b>39</b>

---

## 1.1 ) Les superalliages à base de cobalt

### 1.1.1 ) Caractéristiques générales des superalliages

Le développement de l'industrie aéronautique depuis les années 1930 et le besoin constant d'augmenter les performances des avions a mené au développement de nouveaux matériaux. Afin de réduire les coûts d'utilisation des avions tout en augmentant leurs performances, le rapport  $R$  décrit ci-dessous doit être maximisé :

$$R = \frac{\text{Température d'utilisation des moteurs}}{\text{Masse des avions}} \quad (1.1)$$

Pour ce faire, plusieurs voies ont été étudiées. La première a été la réduction de la masse des différents composants de la carlingue et le développement de matériaux composites à matrice organique, plus légers que leurs homologues métalliques. L'autre voie envisagée fut d'augmenter les températures d'utilisation des turboréacteurs. Dans cette seconde optique, des matériaux spécifiques à l'aéronautique ont été développés, les superalliages.

Cette famille d'alliages regroupe des matériaux devant répondre à un cahier des charges précis et exigeant à haute température. En effet, ces alliages ont pour objectif d'être utilisés dans les parties chaudes des moteurs et plus particulièrement dans les compresseurs haute pression, les chambres de combustion et les turbines haute et basse pression (Figure 1.1).

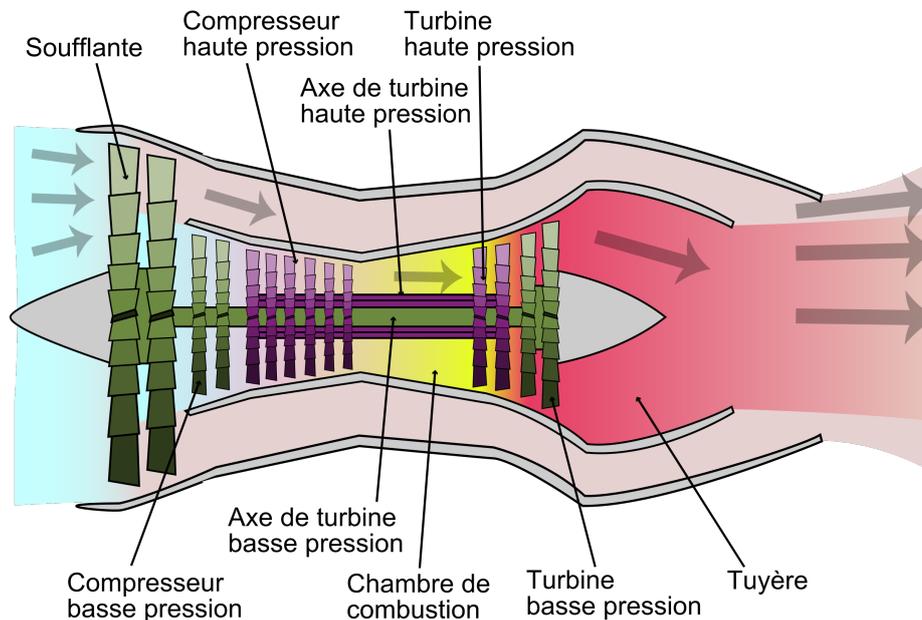


FIGURE 1.1 – Schéma d'un turboréacteur [5].

Ces alliages doivent donc présenter de bonnes propriétés mécaniques, notamment en fluage, couplées à une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion au-delà de 500°C. Afin de garantir ces propriétés, les superalliages sont composés d'une matrice cubique à faces centrées (CFC)  $\gamma$  durcie par solution solide et par la précipitation d'une seconde phase. La composition de la phase durcissante varie en fonction des éléments majoritaires de l'alliage :

- Dans les superalliages à base de nickel, la phase durcissante est la phase  $\gamma'$ . Cette phase est une phase intermétallique, de composition générale  $Ni_3(Al, Ta, Ti, Nb)$  et présentant une structure cubique  $L1_2$  cohérente avec la matrice (Figure 1.2 (b)). Cette précipitation stable à haute

température permet de limiter le mouvement des dislocations améliorant la résistance à haute température des alliages.

- Dans les superalliages à base de nickel-fer, la phase durcissante est la phase  $\gamma''$ . Cette phase est de structure  $D0_{22}$  et de composition générale  $Ni_3(Nb)$  (Figure 1.2 (c)). Cette précipitation participe au durcissement de l'alliage mais dans un intervalle de température plus bas que celui de la précipitation  $\gamma'$ .
- Dans les superalliages à base de cobalt classiques, la matrice est durcie par précipitation de carbures. Leur durcissement est moins important que celui obtenu avec la phase  $\gamma'$ , ce qui limite l'utilisation de ces alliages à des pièces souvent statiques.

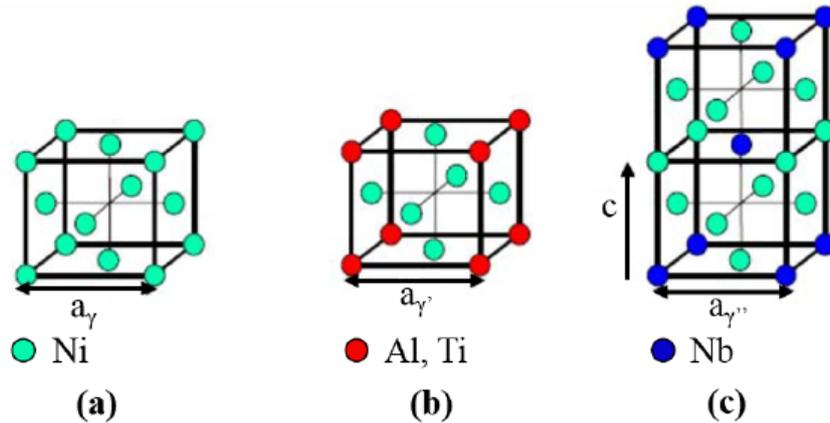


FIGURE 1.2 – Mailles cristallines des phases (a)  $\gamma$ , (b)  $\gamma'$  et (c)  $\gamma''$  [6].

La phase durcissante s'oppose au mouvement des dislocations lors de l'application de contraintes, améliorant la résistance des matériaux dans un intervalle de température inférieur à la température de solvus des précipités durcissants. La taille de ces précipités et leur fraction de phase doivent être optimisées par le biais de traitements thermiques afin d'atteindre le pic de durcissement. Cela correspond au croisement entre les mécanismes de contournement et de cisaillement des précipités par les dislocations.

### 1.1.2 ) Découverte des superalliages à base de cobalt biphasés $\gamma/\gamma'$

C'est à partir de 2006 avec la découverte par Sato *et al.* [2], dans un système ternaire Co-Al-W, d'une précipitation  $\gamma'$  stable dans une matrice  $\gamma$ , que l'intérêt autour des superalliages à base de cobalt a été relancé. Tout comme dans les superalliages  $\gamma/\gamma'$  à base de nickel, une précipitation  $\gamma'$  de type  $Co_3(Al, W)$  a été observée par Sato *et al.*. Cette phase est cohérente avec la matrice cobalt FCC, avec un désaccord paramétrique ( $\delta$ ) entre le paramètre de maille de la phase durcissante ( $a_{\gamma'}$ ) et celui de la matrice ( $a_\gamma$ ), tel que défini par l'Équation 1.2, de l'ordre de 0,53% [2], ce qui est relativement important comparé aux superalliages à base de nickel conventionnels.

$$\delta = 2 \times \frac{a_{\gamma'} - a_\gamma}{a_{\gamma'} + a_\gamma} \quad (1.2)$$

Dans l'étude de Sato *et al.*, la phase  $\gamma'$  présente une température de solvus élevée de l'ordre de 1150°C et une température de fusion autour de 1400°C. Ces températures sont de 50°C à 100°C supérieures à celles des superalliages à base de nickel conventionnels. Cette particularité permet notamment, en comparaison aux superalliages à base de nickel, d'accroître le domaine de remise en solution de la

précipitation durcissante et de faciliter l'homogénéisation chimique lors de traitements thermiques supersolvus. Ces différences de températures sont illustrées schématiquement sur la Figure 1.3.

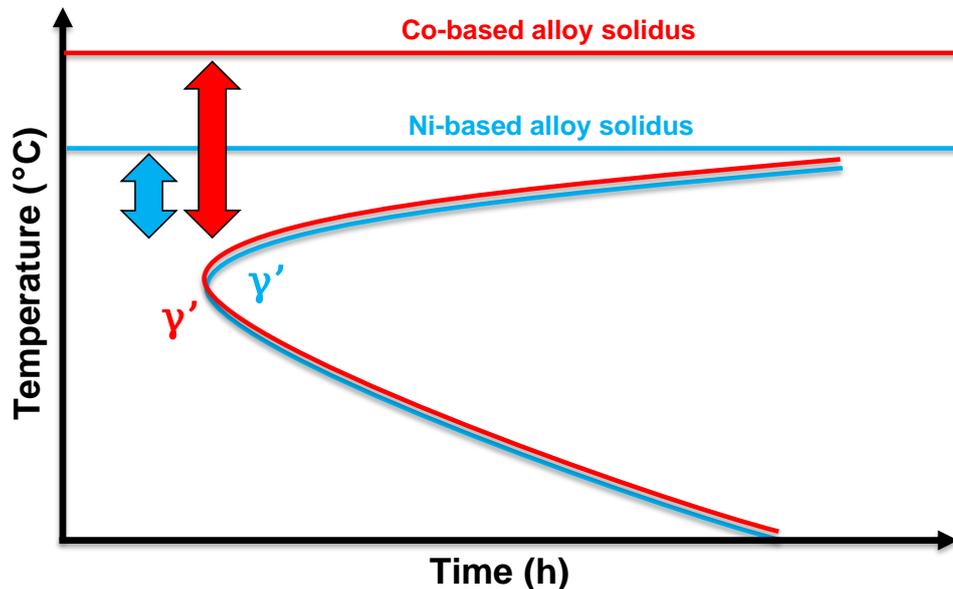


FIGURE 1.3 – Schéma comparatif d'un diagramme Température, Temps, Transformation (TTT) entre les superalliages à base de nickel (en bleu) et de cobalt (en rouge).

### 1.1.3 ) Développement des superalliages à base de cobalt et effet des différents éléments d'alliage

A la suite de la découverte de Sato *et al.*, plusieurs équipes se sont intéressées aux systèmes biphasés  $\gamma/\gamma'$  dans les superalliages à base de cobalt à travers l'addition d'éléments d'alliages variés.

Les premières études se sont notamment focalisées sur l'augmentation du domaine de stabilité de la précipitation  $L1_2$ . Shinagawa *et al.* [7] ont montré que l'ajout de nickel dans le système Co-(10-70)Ni-Al-W permet d'élargir le domaine de stabilité de la phase  $\gamma'$ , tout en augmentant sa température de solvus (Figure 1.4).

De plus, il a été observé qu'au fur et à mesure de la substitution du cobalt par le nickel, la morphologie de la précipitation  $\gamma'$  évolue (Figure 1.5). Avec l'ajout de nickel, le désaccord paramétrique  $\delta$  diminue, ce qui fait évoluer la précipitation durcissante d'une morphologie cubique vers une morphologie sphérique. Cette précipitation évolue aussi chimiquement de  $Co_3(Al, W)$  vers  $Ni_3Al$  comme cela est visible avec l'inversion de contraste BSE entre la matrice et la précipitation (Figure 1.5).

Sato *et al.* ont montré que le tungstène est indispensable pour la stabilité de la phase  $\gamma'$  mais aussi pour son durcissement, puisque l'ajout de cet élément mène à un accroissement des propriétés mécaniques notamment en fluage. Cependant, cet élément a une masse volumique importante, non optimale dans une optique de réduction de masse des avions et de maximisation du rapport R (Équation 1.1). Afin de réduire la masse volumique des alliages, plusieurs études ont été menées dans le but de substituer le tungstène. Makineni *et al.* se sont donc intéressés aux systèmes Co-Ni-Al-Mo-Ta [8] et Co-Ni-Al-Mo-Nb [9, 10]. La précipitation durcissante  $\gamma'$  résultant de ces systèmes est de la forme  $(Co, Ni)_3(Al, Mo, Ta)$  et  $(Co, Ni)_3(Al, Mo, Nb)$  respectivement. Aucune précipitation  $\gamma'$  n'ayant été observée dans le système ternaire Co-Al-Mo [10], il apparaît que les éléments d'ajout que sont le tantale et le niobium permettent de stabiliser la phase durcissante. De plus, Makineni *et al.* ont aussi ajouté du titane dans le système Co-Ni-Al-Mo-Ta, ce qui a fortement accru la stabilité de la phase  $\gamma'$  ainsi

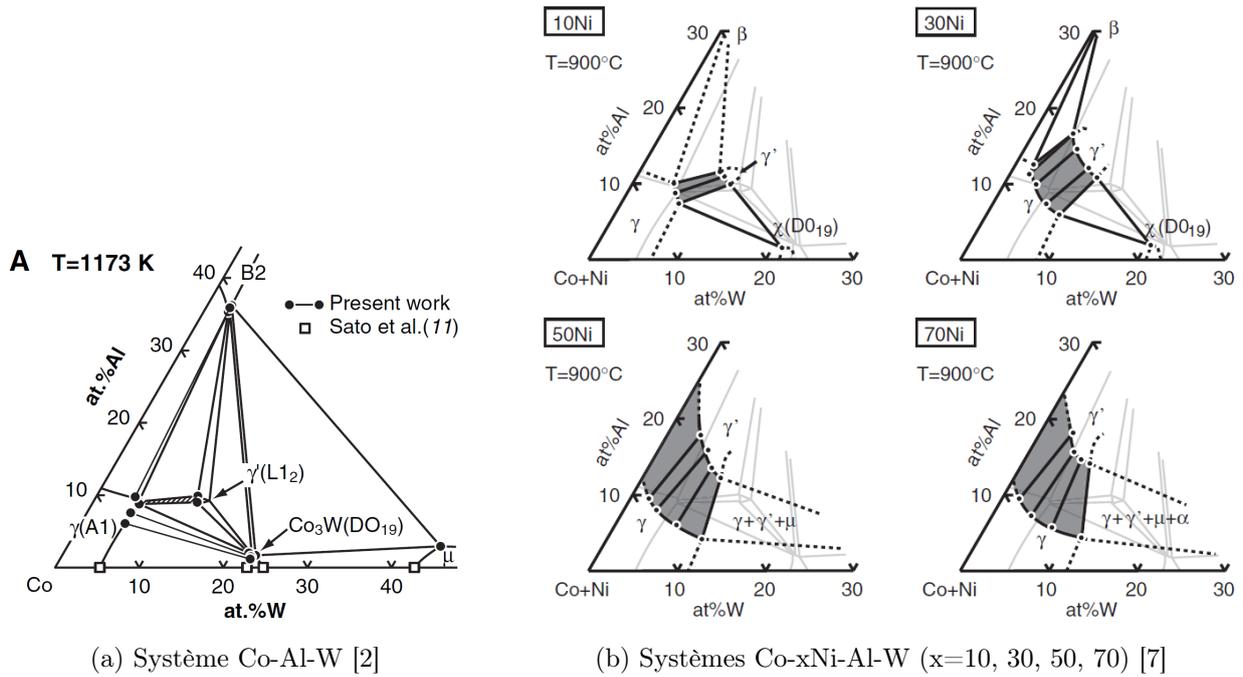


FIGURE 1.4 – Section isotherme du diagramme d'équilibre à 900°C des systèmes Co-xNi-Al-W (x=0, 10, 30, 50, 70) (les zones grisées représentent les zones biphasées  $\gamma/\gamma'$ ) [2, 7].

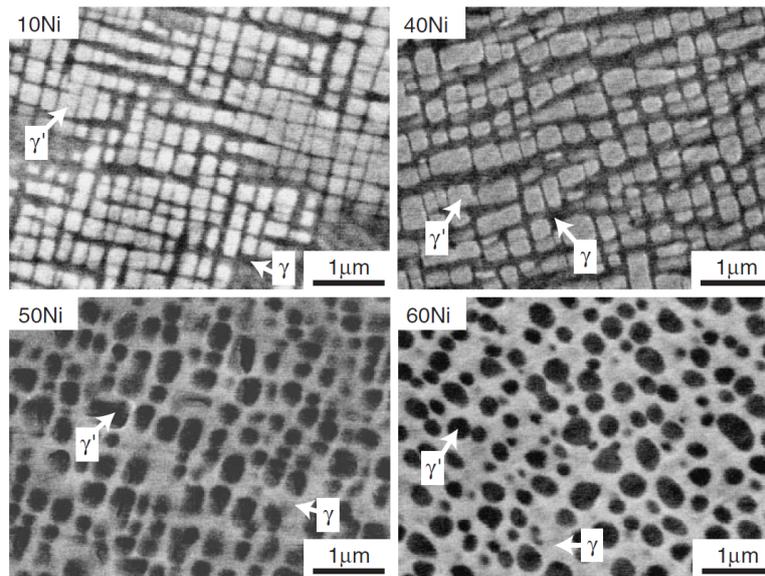


FIGURE 1.5 – Précipitation  $\gamma'$  dans le système Co-xNi-10Al-7,5W après un revenu à 900°C pendant 168h (x=10, 40, 50, 60) (MEB-BSE) [7].

que son solvus [8].

En parallèle, d'autres équipes ont aussi mis en évidence des systèmes biphasés  $\gamma/\gamma'$  dans d'autres alliages permettant de diminuer de plus en plus la densité des matériaux. C'est par exemple le cas des systèmes sans tungstène ni molybdène tels que Co-Ti-Cr [11], Co-Ta-V, Co-Nb-V [12] ou Co-Al-V [13]. Ces différents systèmes ont des particularités chimiques qui mènent à des évolutions dans les températures de solidus des alliages et de solvus de la phase  $\gamma'$  (Figure 1.6).

Le but du développement de ces alliages étant de remplacer leurs homologues à base de nickel, les superalliages à base de cobalt doivent donc présenter des propriétés mécaniques à chaud au moins aussi bonnes que les superalliages à base de nickel. Pour cela, le design de la phase  $\gamma'$  est primordial. Cela

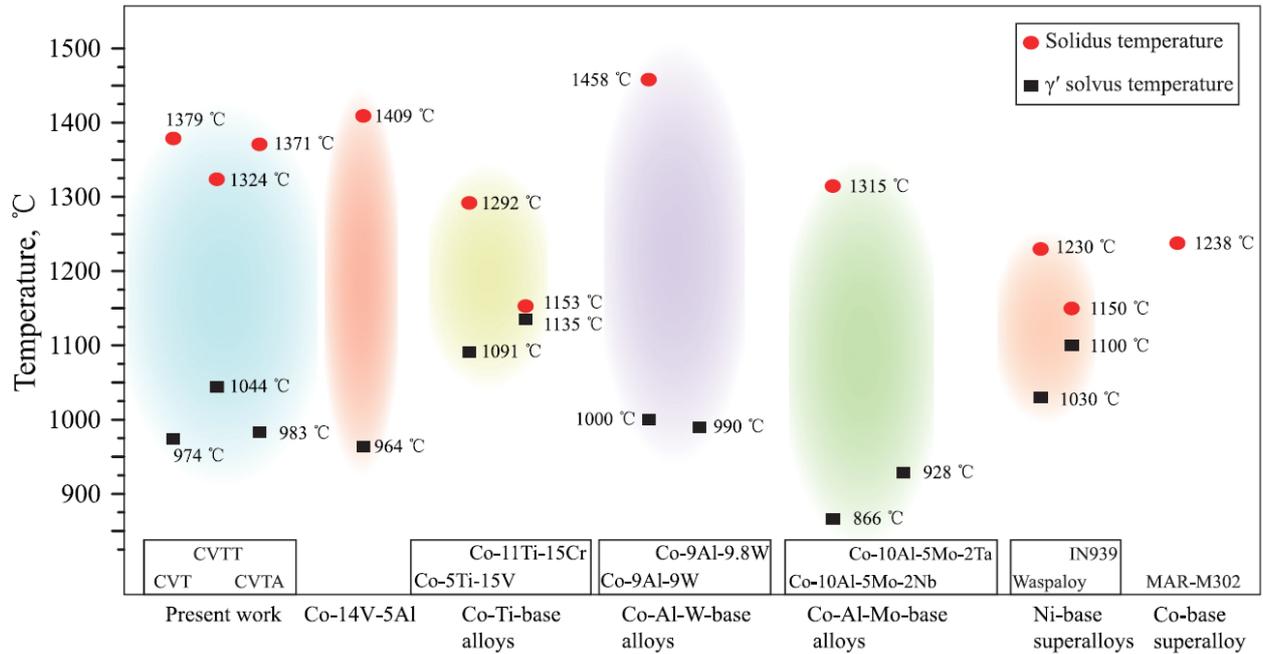


FIGURE 1.6 – Température de transformation de plusieurs familles d'alliages. CVT, CVTT et CVTA sont respectivement les alliages Co-12V-2Ta, Co-12V-2Ta-2Ti, Co-12V-2Ta-2Al [14].

passe par l'addition d'éléments stabilisant la phase  $\gamma'$  ( $\gamma'$ -gènes) et par l'optimisation des traitements thermiques appliqués au matériau. Les fortes fractions de phase durcissante cuboïdale ainsi obtenues mènent à l'augmentation des propriétés mécaniques de ces nouveaux alliages. C'est notamment le cas des alliages développés par Makineni *et al.* [8] qui rivalisent avec les superalliages à base de nickel tels que le Haynes 188 ou le MAR-M-302. De plus, afin de garantir de bonnes propriétés en traction et en fluage, les systèmes ont été complexifiés avec l'ajout de plusieurs éléments mineurs dont les teneurs sont inférieures à 0,5 %at. tels que le zirconium, bore ou carbone [3, 15, 16]. Ces ajouts ont notamment permis aux alliages de Neumeier *et al.* de rivaliser avec les superalliages à base de nickel comme le Waspaloy ou l'Udimet 720 [3].

En plus de la résistance mécanique, le domaine d'application en section chaude des moteurs nécessite une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température des matériaux. Le cobalt soumis à l'oxydation développe une couche d'oxyde  $Co_3O_4$  qui évolue avec l'augmentation de température en  $CoO$ . Même si cette couche d'oxyde apporte une meilleure protection face à la diffusion de l'oxygène que celle observée sur le nickel, elle ne résiste pas au cyclage thermique vu par les pièces lors du fonctionnement des turboréacteurs [17]. L'ajout d'aluminium dans les alliages Co-Al-W permet la formation d'une couche d'alumine  $Al_2O_3$ . De plus, les éléments mineurs tels que le bore ou le silicium permettent aussi d'améliorer la résistance à l'oxydation, respectivement en renforçant l'adhésion de la couche d'oxydes protectrice pour le bore, et en créant des oxydes minces  $SiO_2$  pour le silicium [17]. D'autres éléments tels que le chrome peuvent également être ajoutés dans la composition chimique, afin de remplacer la couche de  $CoO$  par une couche de chromine  $Cr_2O_3$  plus résistante [3, 18].

Un tableau récapitulatif non exhaustif des différents éléments d'ajout et de leurs effets sur les superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$  est présenté ci-dessous (Table 1.1) :

Type	Élément	Effet
$\gamma'$ -gène	Aluminium	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise fortement la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Améliore fortement la résistance à l'oxydation</li> </ul>
	Tungstène	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Durcit la matrice <math>\gamma</math></li> <li>• Augmente fortement la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> </ul>
	Nickel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise fortement la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente l'énergie de faute d'empilement de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente légèrement la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente la résistance de l'alliage</li> </ul>
	Tantale	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise fortement la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente l'énergie de faute d'empilement de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Améliore la résistance à l'oxydation</li> <li>• Augmente fortement la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente la résistance de l'alliage</li> </ul>
	Titane	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise fortement la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente l'énergie de faute d'empilement de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente fortement la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> </ul>
	Molybdène	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Durcit la matrice <math>\gamma</math></li> <li>• Réduit la résistance à l'oxydation</li> </ul>
	Niobium	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise fortement la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente l'énergie de faute d'empilement de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente fortement la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> </ul>
	Vanadium	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente légèrement la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Réduit la résistance à l'oxydation</li> </ul>
$\gamma$ -gène	Chrome	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durcit la matrice <math>\gamma</math></li> <li>• Améliore fortement la résistance à l'oxydation</li> <li>• Réduit la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Déstabilise la phase <math>\gamma'</math></li> </ul>
	Fer	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Améliore la résistance à l'oxydation</li> <li>• Réduit la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Déstabilise la phase <math>\gamma'</math></li> </ul>
Mineurs	Carbone	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Améliore la résistance des joints de grains</li> </ul>
	Bore	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Améliore la résistance à l'oxydation</li> <li>• Améliore la résistance des joints de grains</li> </ul>
	Zirconium	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Améliore la résistance des joints de grains</li> <li>• Neutralise le soufre par la précipitation de sulfure</li> </ul>
	Silicium	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Améliore la résistance à l'oxydation</li> </ul>
	Hafnium	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilise fortement la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente l'énergie de faute d'empilement de la phase <math>\gamma'</math></li> <li>• Augmente fortement la température de solvus de la phase <math>\gamma'</math></li> </ul>

TABLE 1.1 – Effets des différents éléments d'alliage sur les superalliages biphasés  $\gamma/\gamma'$  à base de cobalt [19, 20].

## 1.2 ) Les techniques de fabrication additive métallique

La fabrication additive (FA) s’est développée au cours des 30 dernières années à partir du prototypage rapide et de l’impression en trois dimensions (3D). Elle regroupe plusieurs techniques d’élaboration permettant d’obtenir des pièces 3D. Elle s’oppose à la fabrication soustractive regroupant les techniques de fabrication conventionnelles telles que l’usinage ou le forgeage. La FA permet d’élaborer des pièces par ajout successif de couches de matière menant à l’obtention de géométries proches des cotes recherchées et limitant ainsi les opérations de post-traitement et d’assemblage. Les pièces élaborées par FA sont fabriquées sur mesure et sont à haute valeur ajoutée ce qui leur permet de conquérir des domaines d’application de pointe comme la course automobile, l’aéronautique, le spatial ou encore le médical. Plusieurs grandes familles de matériaux sont compatibles avec la FA telles que les matériaux métalliques, les céramiques ou encore les polymères.

### 1.2.1 ) Techniques de FA métalliques et leurs particularités

La fabrication additive métallique est plus récente que celle des polymères du fait des températures de fusion plus élevées et plus difficilement atteignables. La FA métallique regroupe plusieurs techniques comme décrit sur la Figure 1.7.

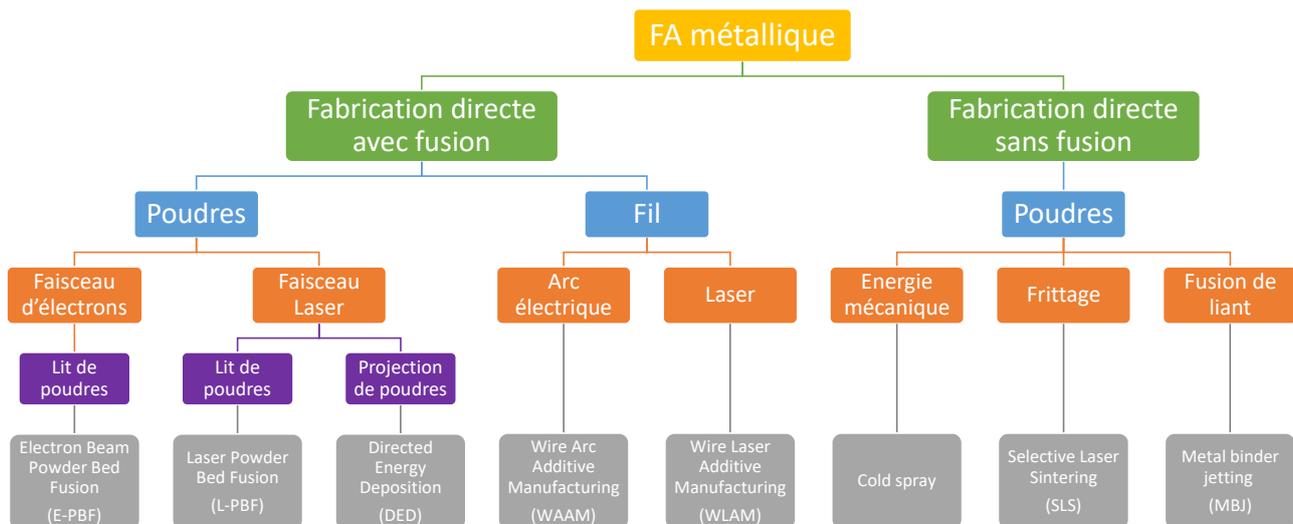


FIGURE 1.7 – Schéma des différents procédés de fabrication additive métallique.

La FA métallique se décompose en plusieurs familles de procédés avec ou sans fusion directe du métal. Dans le cadre des procédés sans fusion directe, la température des poudres métalliques utilisées ne dépasse jamais leur température de liquidus. Pour élaborer les pièces, ces procédés utilisent soit l’énergie de la déformation plastique induite par l’énergie cinétique des poudres projetées (Cold spray), soit passent par une étape intermédiaire de déliantage (MBJ) et/ou de frittage (SLS) des pièces après l’élaboration additive des couches.

Dans le cadre de la fabrication directe avec fusion, le métal passe de l’état solide à liquide sous l’effet d’une source d’énergie avant de se resolidifier pour former des couches de dépôt successives. L’apport de métal peut se faire sous la forme de fil, ce qui permet d’éviter les risques de pollution chimique souvent rencontrés dans le cadre des voies d’élaboration faisant intervenir des poudres. Les techniques d’élaboration basées sur le fil n’utilisent donc pas d’enceinte spécifique lors de l’élaboration et peuvent se dérouler à l’air libre. Les vitesses d’élaboration atteignables par ce type de procédés sont

très importantes et peuvent atteindre plus de 10 kg de matière déposée par heure. La forte largeur des bains de fusion permet de réduire les vitesses de refroidissement comparé aux autres procédés FA. Cependant, ces techniques mènent en contrepartie à des résolutions et des états de surface plus grossiers que *via* des apports de métal sous forme de poudres.

La voie de fabrication par fusion de poudres est la plus utilisée dans l'industrie. Elle permet d'obtenir des pièces précises ayant un bon état de surface, mais avec un rendement moindre comparé aux techniques basées sur l'utilisation de fils métalliques. La voie de fabrication par fusion de poudres peut être subdivisée en plusieurs familles en fonction de la source de fusion des poudres et de la façon dont celles-ci sont apportées :

- L'utilisation d'un faisceau d'électrons dans le cadre de l'*Electron Beam Powder Bed Fusion* (E-PBF) nécessite l'utilisation d'une enceinte sous vide lors de l'élaboration des pièces. Cette technique permet d'atteindre de grandes vitesses de déplacement du faisceau tout en maîtrisant les gradients thermiques et les vitesses de refroidissement (de l'ordre de  $10^3$  K/s). Un préchauffage du lit de poudre est nécessaire lors de l'élaboration. La granulométrie des poudres utilisées dans le cadre du procédé E-PBF est comprise entre 50  $\mu\text{m}$  et 125  $\mu\text{m}$ .
- Le procédé similaire, qui consiste à utiliser un faisceau laser sur un lit de poudres, *Laser Powder Bed Fusion* (L-PBF), est largement utilisé en industrie. Cette technique nécessite également l'utilisation d'une enceinte avec atmosphère contrôlée (argon pur) pour éviter la contamination des poudres mais est moins contraignante que l'enceinte sous vide nécessaire pour l'E-PBF. Le L-PBF utilise des poudres caractérisées par une granulométrie généralement plus fine ( $< 50$   $\mu\text{m}$ ) permettant d'obtenir un très bon état de surface. Cependant, cette technique mène à l'élaboration de cordons très fins générant de forts gradients thermiques et de fortes vitesses de refroidissement ( $10^5 - 10^6$  K/s).
- La dernière technique, qui est celle utilisée dans le cadre de cette thèse, est la technique de projection de poudres et de fusion laser, *Directed Energy Deposition* (DED). Cette technique permet d'élaborer des pièces sans enceinte à atmosphère contrôlée. De plus, elle permet d'élaborer des cordons ayant des tailles bien plus importantes que le procédé L-PBF, diminuant les temps d'élaboration mais aussi l'état de surface des pièces. Du fait des tailles de cordons plus élevées, les gradients thermiques et les vitesses de refroidissement ( $10^3 - 10^4$  K/s) sont réduits par rapport au L-PBF. La granulométrie des poudres utilisées est comprise entre 40  $\mu\text{m}$  et 125  $\mu\text{m}$ .

### 1.2.2 ) Présentation du procédé DED

---

La technique de FA par projection de poudres et fusion laser existe sous plusieurs acronymes : on peut lister le DED pour *Directed Energy Deposition*, le LMD pour *Laser Metal Deposition*, le DLD pour *Direct Laser Deposition* ou encore le CLAD en français pour *Construction Laser Additive Directe*. Dans la suite du manuscrit, nous parlerons uniquement de DED. Dans ce type de procédé, la poudre métallique de granulométrie comprise entre 40 et 125  $\mu\text{m}$  est incorporée dans des réservoirs nommés *feeders*, qui servent à alimenter un mélangeur. La poudre est ensuite transportée par un gaz neutre tel que de l'argon et est projetée de façon coaxiale avec un faisceau laser de sorte que les poudres fondent légèrement au-dessus du point focal du laser (Figure 1.8). Cette technique de FA ne nécessite pas d'atmosphère contrôlée et peut donc servir à élaborer des pièces de grandes dimensions ou servir à réparer des pièces localement. L'intégralité des mouvements de la buse de dépôt doit être codée en langage machine et implémentée dans le système de contrôle avant chaque élaboration.

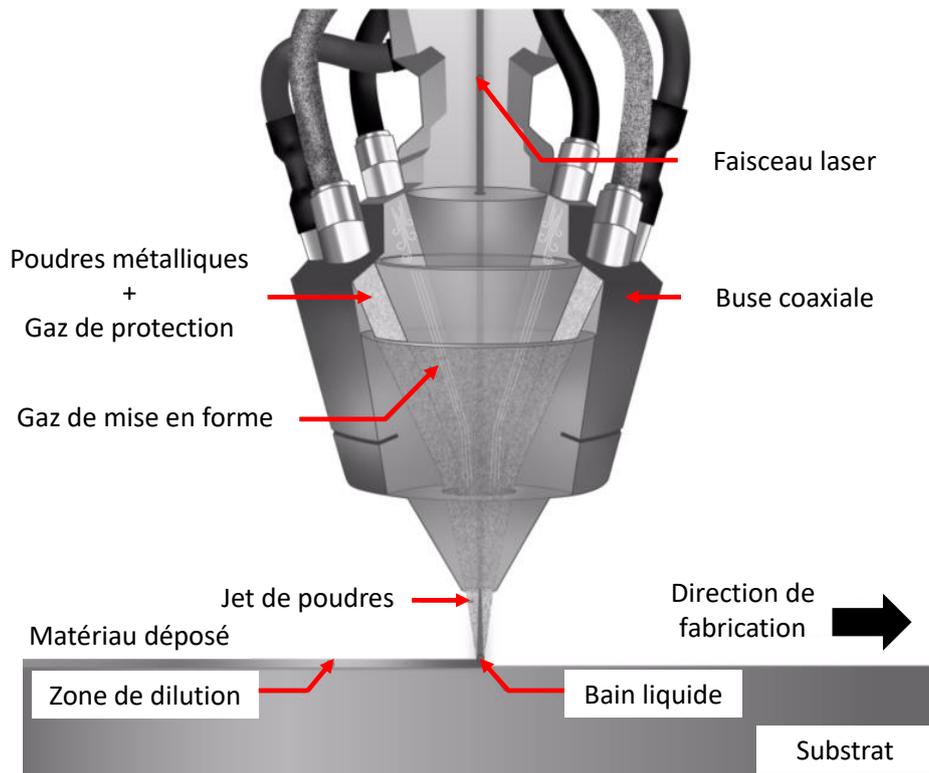


FIGURE 1.8 – Schéma du procédé de fabrication additif DED [21].

### 1.2.3 ) Cycles thermiques lors de la FA et conséquences

Lors de la fabrication additive et de l'élaboration multi-couche des échantillons en 3D, les champs de température évoluent aux abords de la zone déposée (Figure 1.9). En effet, lors du dépôt d'un cordon, les poudres projetées ainsi qu'une partie de la couche précédente au niveau du bain liquide (zone de dilution) sont fondues. Le métal se solidifie ensuite rapidement formant la couche déposée après le passage du laser. Cependant, lors du dépôt, les zones en contact avec le bain de fusion et qui n'ont pas été refondues, ont tout de même subi une augmentation de température. Ces zones sont appelées Zones Affectées Thermiquement (ZAT) et atteignent des températures comprises de 50 % jusqu'à 100 % (non inclus) de la température de fusion du matériau. Du fait de l'augmentation importante de température, ces zones peuvent subir des évolutions microstructurales. Les évolutions de températures concernent aussi les couches précédentes qui ne sont pas en contact avec le bain de fusion (Figure 1.10). Au fur et à mesure des empilements de couches, les températures augmentent progressivement menant à un élargissement de la ZAT et à des accumulations de chaleur dans les échantillons [22].

En plus de mener à des évolutions microstructurales, les variations de température ( $\Delta T$ ) dans le matériau à l'état solide génèrent des déformations ( $\varepsilon_{th}$ ) et contraintes thermiques lors de l'élaboration selon l'équation 1.3 avec  $\alpha$ , le coefficient de dilatation thermique.

$$\varepsilon_{th} = \alpha \times \Delta T \quad (1.3)$$

Les déformations thermiques provoquées lors du dépôt peuvent mener à l'apparition de contraintes thermiques en traction ( $\sigma_{tens}$ ) dans la zone fondue et en compression ( $\sigma_{comp}$ ) dans la zone restée solide (Figure 1.11). Ces déformations thermiques ( $\varepsilon_{th}$ ) sont tellement importantes qu'elles peuvent mener à des déformations plastiques irréversibles ( $\varepsilon_{pl}$ ) ainsi que, potentiellement, à de la fissuration.

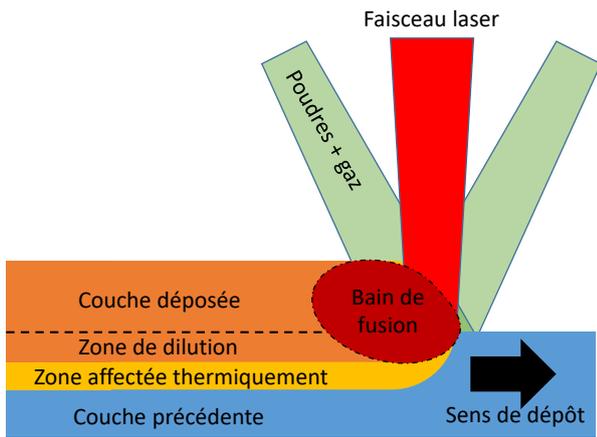


FIGURE 1.9 – Régions au niveau de la zone déposée (schéma non à l'échelle).

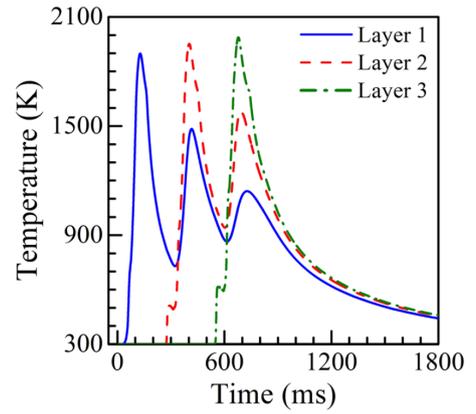


FIGURE 1.10 – Cycle thermique dans 3 couches différentes d'un mur de monocordons d'un acier 316L élaboré par DED [22].

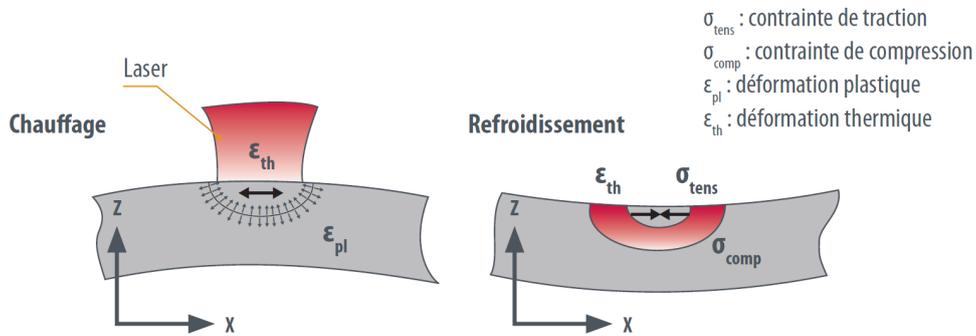


FIGURE 1.11 – Origine des contraintes thermiques lors de la FA [23].

### 1.3 ) Les différents mécanismes de fissuration en FA

En conséquence de ce cyclage thermique dû à l'élaboration multi-couche et à cause des contraintes thermiques qui en résultent, plusieurs mécanismes de fissuration sont rencontrés en FA. Ces mécanismes sont souvent similaires à ceux rencontrés en soudage. Ceux-ci interviennent à différents moments du cycle d'élaboration et à différentes températures (Figure 1.12). Ces mécanismes de fissuration peuvent être classés en deux catégories : les mécanismes intervenant à l'état liquide, dans les dernières couches élaborées - comme la fissuration à la solidification ou à la liquation (cycles en rouge et bleu Figure 1.12); et les mécanismes intervenant à l'état solide, dans les premières couches élaborées - comme la fissuration par chute de ductilité ou la fissuration lors de la précipitation de phases durcissantes (cycles en noir Figure 1.12).

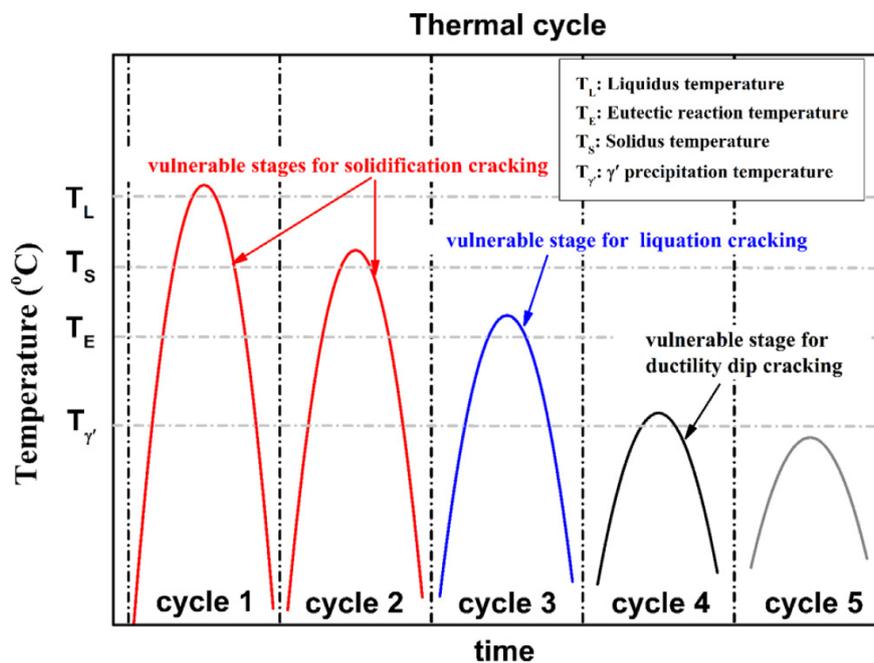


FIGURE 1.12 – Mécanismes de fissuration rencontrés en FA en fonction de la température [24].

#### 1.3.1 ) Fissuration à la solidification

Ce mécanisme de fissuration **à l'état liquide** intervient dans les dernières couches élaborées. Lors du dépôt de l'alliage fondu, celui-ci se solidifie au contact de la couche précédente ou du substrat, selon la direction du gradient thermique [25]. Du fait des forts gradients thermiques rencontrés en FA, la solidification se fait *via* une croissance dendritique (Figure 1.13). Dans les premières étapes de solidification, lorsque la température est inférieure à la température de liquidus ( $T^*$ ), les bras primaires des dendrites croissent préférentiellement selon une direction proche du gradient thermique et les bras secondaires se développent principalement de façon orthogonale aux bras primaires. Jusqu'à 90% de fraction de solide, le liquide peut facilement circuler dans les espaces interdendritiques afin de combler les cavités formées à cause des déformations thermiques (domaine 1 dans la Figure 1.13). A partir de 90% et jusqu'à 94%, le liquide continue de circuler dans les espaces interdendritiques mais difficilement, à cause de la croissance des bras primaires et secondaires des dendrites (domaine 2 dans la Figure 1.13). Au-delà de 94% de fraction de solide, la croissance des dendrites se poursuit et des poches de liquide isolées se forment et subsistent créant un film liquide discontinu, au niveau des joints de grains ou

au niveau des espaces interdendritiques (domaine 3 dans la Figure 1.13). Sous l'effet des dilatations thermiques, la présence de ce film liquide continu d'épaisseur  $h$  et d'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$  va subir des contraintes en traction [23]. Ce film liquide est étiré et si la contrainte subie dépasse la contrainte limite de décohésion  $\sigma^1$ , défini par l'équation 1.4, alors les joints de grains s'ouvrent [27].

$$\sigma = 2 \frac{\gamma_{SL}}{h} \quad (1.4)$$

Dans ces derniers moments de solidification, le liquide présent dans les poches isolées n'est souvent pas suffisant pour alimenter et combler les fissures naissantes, créant des vides et empêchant la formation d'une interface solide/solide. Cela donne naissance à des cavités pouvant coalescer et créer des fissures de solidification qui sous l'effet des contraintes thermiques en traction peuvent se propager [1, 28-30].

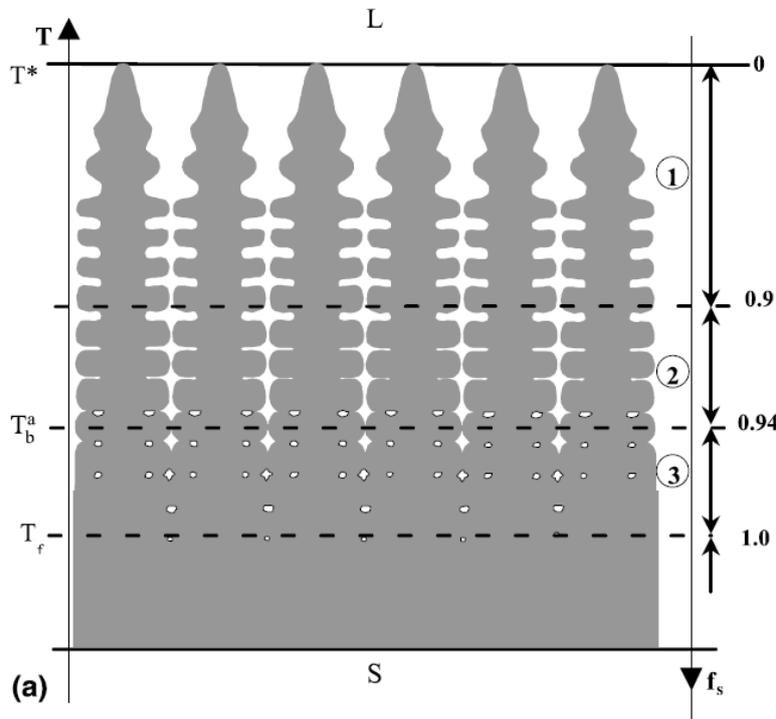


FIGURE 1.13 – Mécanisme de fissuration à la solidification [28].

La sensibilité des alliages élaborés par FA associée à ce mécanisme de fissuration à la solidification est accrue par la présence d'éléments mineurs tels que le bore [30, 31], le zirconium [30, 32], le carbone [30], le silicium [20, 33] ou de pollutions telles que le soufre ou le phosphore [1, 20] dans les compositions chimiques. Les ségrégations en éléments mineurs tendent à faire diminuer l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$ , stabilisant le liquide à plus basse température. Plus la plage de température de liquide supercritique est importante, plus les déformations thermiques sont susceptibles d'ouvrir les poches de liquide et plus l'alliage est sensible à ce mécanisme de fissuration [31, 34]. De plus, la précipitation de phases interdendritiques en fin de solidification, telles que des carbures, peut aussi accroître ce phénomène de fissuration en inhibant la perméabilité du matériau et en accroissant l'apparition de poches de liquide isolées [1].

1. On peut noter que d'autres critères existent dans la littérature pour expliquer l'origine de la fissuration à chaud. Ces critères peuvent être basés sur des grandeurs telles que la vitesse de déformation d'une zone lors de sa solidification ou la déformation cumulée d'une zone dans son intervalle de solidification [26].

Les fissures générées par ce mécanisme sont facilement reconnaissables à l'analyse de leurs faciès, qui présentent une structure dendritique [31, 33-35]. De plus, ce mécanisme de fissuration est exclusivement observé aux joints de grains fortement désorientés (*High Angle Grain Boundary* ou HAGB) [31] car il est fortement lié à l'énergie des joints de grains  $\gamma_{GB}$  [36, 37]. En effet, plus la désorientation  $\theta$  entre les grains est importante et plus cette énergie est grande (Équation 1.5 [36]). Si cette énergie  $\gamma_{GB}$  est inférieure à l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$ , des forces attractives sont créées entre les dendrites, refermant les espaces interdendritiques et menant à la solidification du film liquide. Mais si, au contraire,  $\gamma_{GB}$  est supérieure à  $\gamma_{SL}$ , phénomène favorisé par les HAGB, des forces répulsives sont créées entre les dendrites, stabilisant et augmentant l'épaisseur  $h$  du film liquide en fin de solidification. La contrainte limite de décohésion s'en trouve donc réduite et l'apparition de fissures est favorisée.

$$\gamma_{GB}(\theta) = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \left(1 - \ln\left(\frac{\theta}{\theta_m}\right)\right) \quad (1.5)$$

Dans l'équation 1.5,  $G$  est le module de cisaillement,  $b$  est le vecteur de Burgers,  $\nu$  est le coefficient de Poisson et  $\theta_m$  est l'angle de désorientation menant au maximum d'énergie des joints de gains. Si  $\theta > \theta_m$  alors  $\gamma_{GB}(\theta) = \gamma_{GB}(\theta_m)$ .

### 1.3.2 ) Fissuration par liquation

Ce mécanisme de fissuration à l'état liquide intervient dans les zones affectées thermiquement lors du dépôt d'une couche et n'est donc pas observé dans la dernière couche déposée [38]. Lors du transfert thermique, la température de la ZAT monte entre 50 % et 100 % (non inclus) de la température de solidus de l'alliage. Les zones s'étant formées en dernier lors de la solidification et ayant des températures de fusion inférieures à la température atteinte dans la ZAT sont donc susceptibles d'être refondues. Cela concerne principalement les espaces interdendritiques où ségrègent les éléments mineurs ou pollutions qui abaissent la température de solidification des dernières gouttes de liquide [1, 20, 31, 32]. Mais cela concerne aussi les précipités  $\gamma'$  [27, 39], les phases de Laves [30], les phases eutectiques ( $\gamma + \gamma'$ ) [39, 40], les carbures [39, 41], les borures [39, 40, 42], les sulfures [42, 43] ou d'autres précipités [39, 43].

Lorsque ces zones ou phases sont refondues, elles forment des films de liquide aux joints de grains et/ou aux espaces interdendritiques enrichis en éléments mineurs. Les mêmes mécanismes que pour la fissuration à la solidification sont alors susceptibles d'intervenir (Figure 1.14).

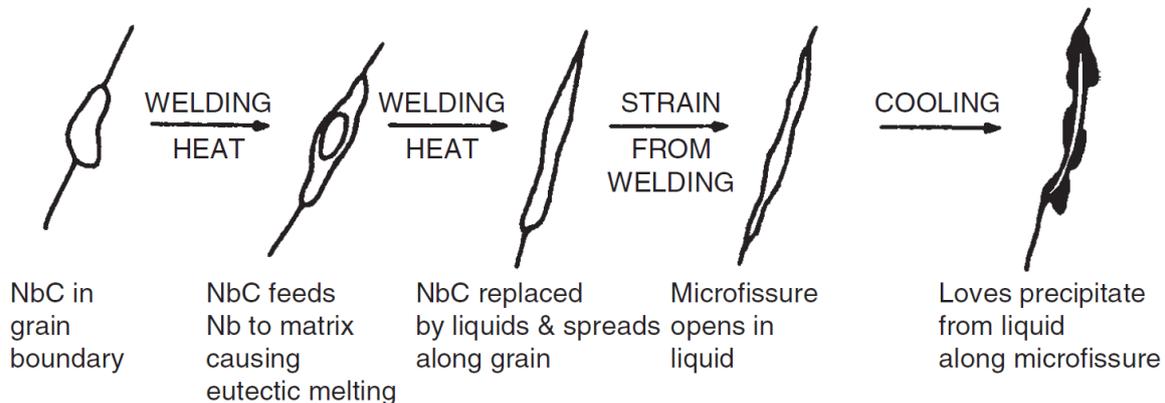


FIGURE 1.14 – Mécanisme de fissuration à la liquation dans l'alliage IN718 [1].

Comme pour le mécanisme précédent, ce type de fissuration est exclusivement retrouvé aux HAGB

du fait de leur énergie. Les faciès de fissures provoqués par ce mécanisme ont aussi des structures dendritiques et/ou mettent en évidence la refusion de phases comme illustrée sur la Figure 1.15.

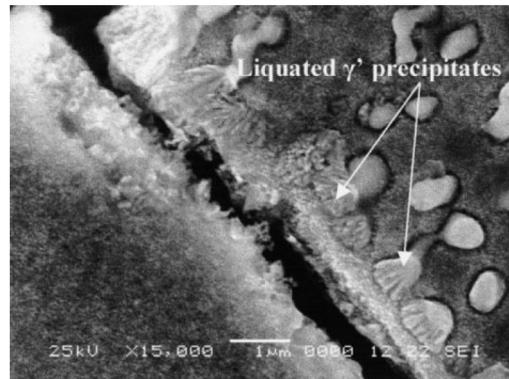


FIGURE 1.15 – Liquation de précipités  $\gamma'$  aux abords d'une fissure dans l'alliage IN738LC [43].

### 1.3.3 ) Fissuration par chute de ductilité

Ce mécanisme intervient à l'état solide lors du refroidissement d'une couche de matière à des températures situées entre 50 % et 80 % de la température de solidus de l'alliage. Lors la baisse de température, la ductilité de l'alliage peut chuter brutalement dans une certain intervalle de température, bien en-deçà de la température de solidification (Figure 1.16). Si dans cette plage de température, les contraintes thermiques de la FA sont supérieures à la limite élastique de l'alliage, cela peut alors entraîner la formation de fissures [1, 44].

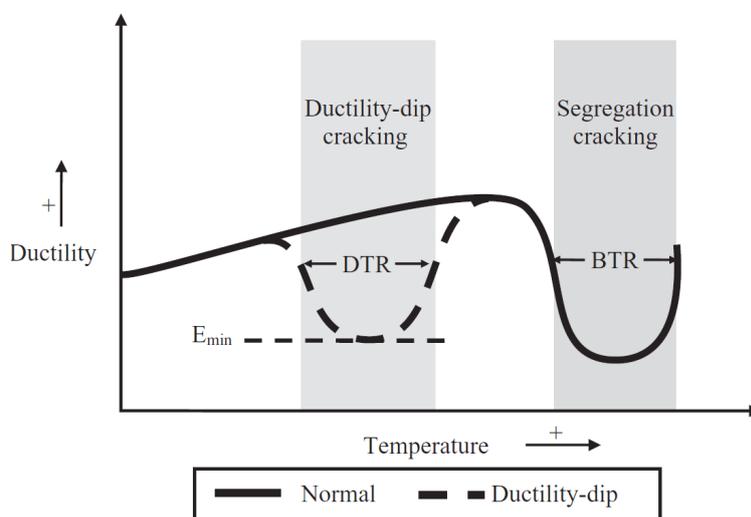


FIGURE 1.16 – Évolution de la ductilité d'un alliage en fonction de la température [1]. La plage de température d'apparition de la baisse de ductilité au refroidissement est indiquée par la zone DTR (*Ductility-dip Temperature Range*). L'intervalle de fragilité dû à la fissuration en phase liquide est indiqué par la zone BTR (*Brittle Temperature Range*).

Ce mécanisme de fissuration, aussi appelé *Ductility Dip Cracking* (DDC), se rencontre au niveau des joints de grains [45]. Deux mécanismes sont encore en débat pour expliquer les causes de l'amorçage de ces fissures. Le premier suggère que les fissures sont provoquées par le glissement des joints de grains dû à des accumulations de contraintes de cisaillement [1, 46]. Ces accumulations de contraintes font germer des cavités qui peuvent coalescer en fissures au niveau de joints de grains triples (Figure

1.17 (a)), de précipités intergranulaires (Figure 1.17 (b)) ou à cause de l'effet combiné de précipités intergranulaires et de joints de grains tortueux (Figure 1.17 (c)). Le second mécanisme suggère que c'est la précipitation de phases aux espaces intergranulaires en elle-même, qui, ajoutée aux contraintes thermiques, provoque la fissuration intergranulaire [1, 47]. Ce mécanisme peut être couplé aux autres mécanismes de fissuration en phase liquide à cause d'accumulations de contraintes liées à une recristallisation dynamique inachevée [48] ou à des micro-fissures de liquation [49].

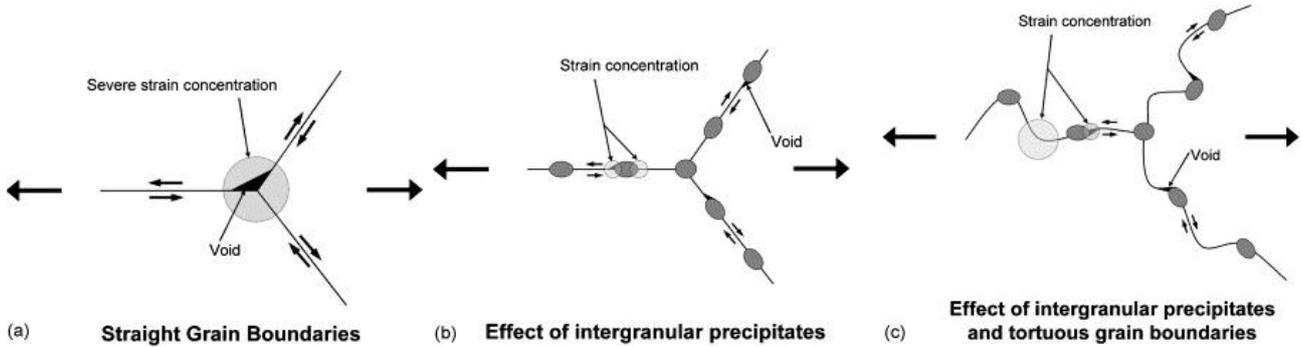


FIGURE 1.17 – Mécanisme de fissuration par chute de ductilité [50].

#### 1.3.4 ) Fissuration lors de la précipitation

Ce mécanisme de fissuration, aussi appelé *Strain Age Cracking* (SAC), est spécifique aux superalliages. Il intervient à l'état solide pour des températures inférieures à celle du solvus de la précipitation durcissante. Sous cette température, la phase durcissante  $\gamma'$  précipite et coalesce sous l'effet du cyclage thermique de l'élaboration par FA (zone hachurée dans Figure 1.18). L'accumulation des contraintes dimensionnelles dans la phase  $\gamma$  dues à la précipitation de la phase  $\gamma'$ , additionnées aux contraintes thermiques et résiduelles ont pour conséquence d'engendrer une baisse locale de la ductilité au cours de la construction additive. Ces accumulations de contraintes subies par le matériau peuvent localement dépasser la limite élastique et provoquer l'apparition de fissures. Les fissures observées dans le cadre de ce mécanisme sont toujours intergranulaires [1].

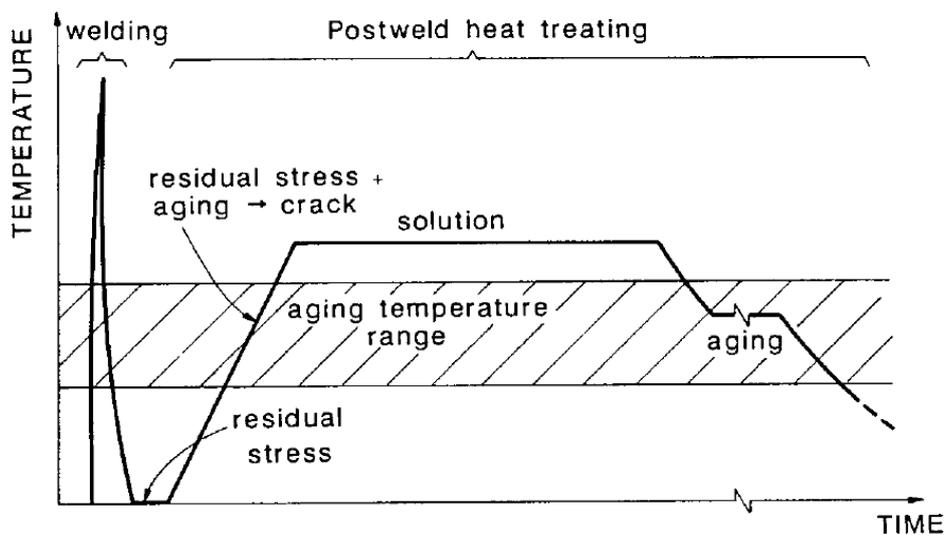


FIGURE 1.18 – Origine du mécanisme de fissuration lors de la précipitation [1].

La présence d'éléments  $\gamma'$ -gènes menant à une forte fraction de phase durcissante peut accroître

la sensibilité des alliages à ce mécanisme. Ils sont alors qualifiés de *non soudables* ou difficilement soudables, et de ce fait, difficilement élaborés par FA. L'hafnium est aussi un élément accroissant la sensibilité des alliages au SAC. En effet, en plus d'augmenter la fraction de phase de la précipitation durcissante, il accroît le désaccord paramétrique  $\delta$  et donc les distorsions du réseau lors de la précipitation de la phase  $\gamma'$  [51].

### 1.3.5 ) Mécanismes de fissuration en fabrication additive dans les superalliages

#### 1.3.5.1 ) FA des superalliages à base de nickel

La fabrication additive des superalliages à base de nickel peut mener à l'apparition des différents mécanismes de fissuration présentés ci-dessus [1]. On retrouve des phénomènes de fissuration en phase liquide dans de nombreux alliages tels que l'AD730 [32], l'IN718 [52], l'IN738 [27], le N18 [31], l'IN939 [1], ou encore le CM247LC [53]. De même, des phénomènes de *Ductility Dip Cracking* sont observés dans le CM247LC entre 700°C et 900°C [44]. Ce mécanisme est accru en FA à cause de la présence de micro-fissures créées à l'état liquide [54]. Cependant, le mécanisme spécifique aux superalliages ayant de fortes fractions de phase durcissante est le *Strain Age Cracking* (SAC) que l'on retrouve largement dans des alliages comme l'Udimet 720Li [55], le CM247LC [44, 51], ou l'IN939 [1].

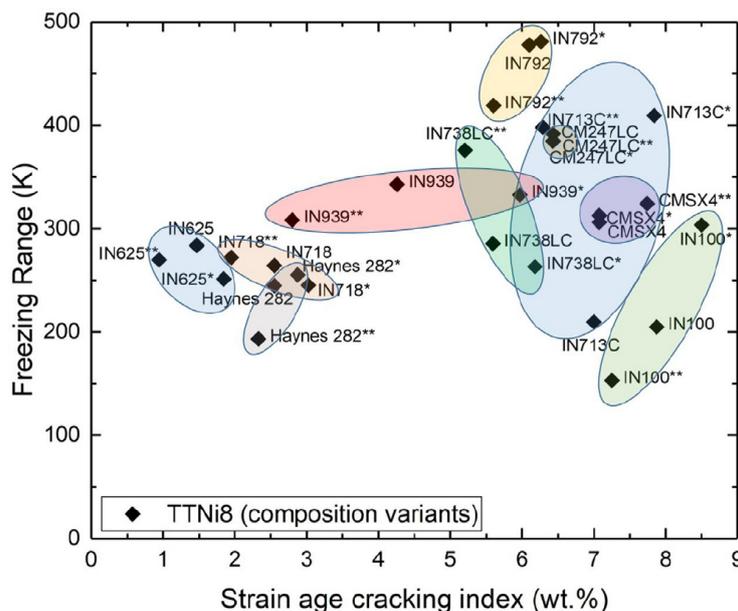


FIGURE 1.19 – Intervalle de température de solidification et sensibilité au SAC des superalliages à base de nickel. Les astérisques se réfèrent à des variations dans les compositions chimiques [34].

Lors de l'élaboration par FA, il faut différencier les causes de fissuration. En phase liquide, cette fissuration dépend de l'écart de température entre le liquidus et le solidus (Freezing range dans la Figure 1.19) et donc de la teneur en éléments mineurs (bore, zirconium, ...). Alors qu'avec le SAC, la fissuration dépend de la fraction de phase  $\gamma'$  et donc de la teneur en éléments  $\gamma'$ -gènes. En effet, le *SAC index* (Figure 1.19), quantifiant la sensibilité au SAC, peut être obtenu en additionnant les teneurs en aluminium, titane, niobium et tantale qui sont les éléments  $\gamma'$ -gènes de la précipitation des superalliages à base de nickel. Des cartes de sensibilité à la fissuration ont été proposées et sont construites en se basant sur les deux paramètres prépondérants à considérer : le freezing range et le strain age cracking index (Figure 1.19). Elles permettent notamment de définir les alliages difficilement soudables car potentiellement sensibles à plusieurs mécanismes de fissuration comme le CMSX4 ou l'IN738LC.

### 1.3.5.2 ) FA des superalliages à base de cobalt

Du fait de la découverte récente de cette famille d'alliages, très peu d'études ont été menées sur le soudage [56, 57] ou la FA des superalliages  $\gamma/\gamma'$  à base de cobalt [49, 58-60]. Tout comme dans les alliages à base de nickel, les mécanismes de fissuration en phase liquide peuvent être observés du fait de la présence d'éléments mineurs dans leur composition chimique qui ségrègent en fin de solidification [56, 57]. De plus, des fissures caractéristiques du mécanisme de *Ductility Dip Cracking* peuvent aussi être observées, causées par des transformations de phases au niveau des joints de grains [57]. Cependant, et c'est ce qui justifie l'intérêt de ces alliages pour une élaboration par FA, le mécanisme de fissuration par *Strain Age Cracking* est censé être évité, pour deux raisons principales, qui sont détaillées ci-dessous :

- La cinétique de précipitation de la phase  $\gamma'$  est plus lente dans les superalliages à base de cobalt comparée à celle des superalliages à base de nickel. Cela devrait permettre de limiter les contraintes volumiques de précipitation pour des vitesses de chauffe et refroidissement rapides telles que vues en FA [1] (Figure 1.20).
- Ces alliages présentent une température de solvus de la phase  $\gamma'$  de 50°C à 100°C plus basse que les superalliages à base de nickel, ce qui réduit les coefficients de dilatation thermique, les distorsions thermiques et de ce fait l'intensité du SAC [49, 58].

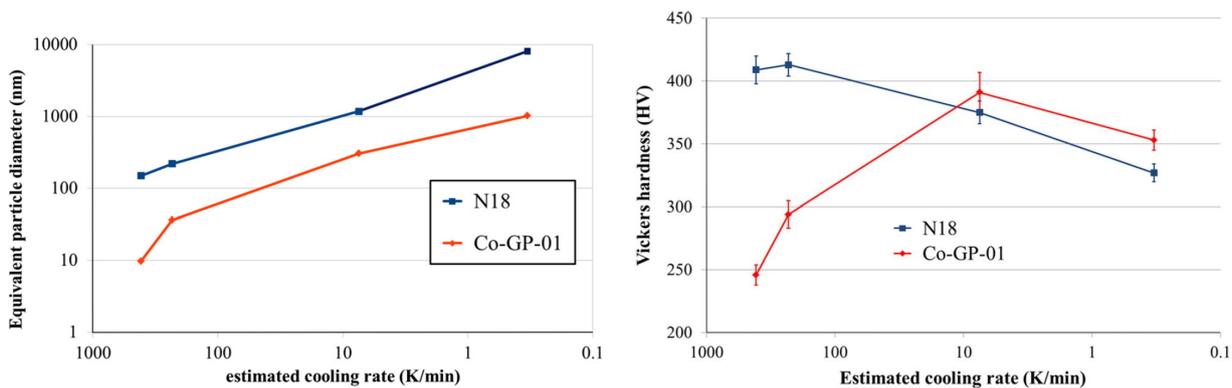


FIGURE 1.20 – Effet de la vitesse de refroidissement sur le diamètre de la précipitation  $\gamma'$  et sur la dureté d'un superalliage à base de nickel (bleu) et d'un superalliage à base de cobalt (rouge) [4].

## 1.4 ) Les moyens d'éviter la fissuration en FA

En FA, plusieurs voies peuvent permettre de limiter l'apparition de fissures. Les stratégies mises en oeuvre peuvent jouer sur les causes de la fissuration (réduction des dilatations/compressions thermiques ou modification de l'intervalle de solidification), mais aussi sur les sites d'amorçage et de propagation des fissures en s'appuyant alors sur une maîtrise de la microstructure. Une alternative qui peut également être envisagée consiste à supprimer la fissuration après l'élaboration, dans des étapes de post-fabrication.

### 1.4.1 ) Réduction des déformations thermiques

En fabrication additive, les déformations thermiques, dilatations et compressions, peuvent être atténuées en jouant sur plusieurs paramètres. En premier lieu, les paramètres procédé peuvent être modifiés afin de diminuer l'énergie reçue par les poudres et ainsi faire décroître les gradients thermiques et l'intensité des déformations en résultant. Cela peut se faire en diminuant la puissance du laser, le

taux de recouvrement et/ou en augmentant la vitesse de dépôt, le débit des poudres en DED ou l'épaisseur du lit de poudres pour le L-PBF ou E-PBF [1, 61, 62]. En DED, des lois empiriques ont même été obtenues afin de relier les paramètres procédé tels que la puissance du laser ( $P$ ), la vitesse d'avance ( $v$ ) et le débit de poudre ( $d$ ) avec la contrainte résiduelle moyenne ( $\sigma_r$ ) issue de l'élaboration (Équation 1.6 pour un alliage de titane reprise telle quelle dans la référence [39]). Cependant, modifier ces paramètres d'élaboration a un effet limité car il faut veiller à rester dans la gamme de fabricabilité de l'alliage afin d'éviter des surfusions ou, à l'inverse, l'apparition de manques de fusion.

$$\sigma_r = 719275,691 \frac{P^{0,753}}{v^{0,849} \times d^{1,256}} \quad (1.6)$$

En FA, plusieurs autres méthodes permettent de limiter l'intensité des déformations thermiques. L'introduction d'un préchauffage lors de l'élaboration permet de limiter l'effet de puits thermique du substrat et de réduire les gradients thermiques ( $\Delta T$  (Équation 1.3)) et donc les déformations thermiques [25].

Une autre façon de limiter les déformations thermiques est de modifier les stratégies de lasage lors de l'élaboration des échantillons 3D ou *Build-Up* (BU). En effet, les stratégies de dépôt ont un effet direct sur les champs de température vus par le matériau au fur et à mesure de son élaboration. Certaines stratégies optimisées permettent de promouvoir des champs de température homogènes limitant les déformations thermiques [52, 63].

Plusieurs stratégies de lasage ont été proposées dans la littérature afin de limiter les déformations thermiques :

- Yu *et al.* ont montré que des stratégies en spirales de l'intérieur vers l'extérieur (Figure 1.21 (g)) ou de l'extérieur vers l'intérieur (Figure 1.21 (h)) mènent à moins de déformations thermiques que la stratégie classique en *raster* [63], où le sens de dépôt est unidirectionnel (non représenté sur Figure 1.21).
- De même, Yu *et al.* ont aussi mis en évidence l'intérêt d'une stratégie de lasage en fractale [63].
- Saboori *et al.* ont montré qu'une rotation de  $67^\circ$  (Figure 1.21 (f)) au lieu de  $90^\circ$  (Figure 1.21 (e)) entre chaque couche déposée permet de réduire les gradients thermiques, les vitesses de refroidissement et les contraintes résiduelles [64].
- Chen *et al.* ont essayé plus de 8 stratégies différentes [52]. Il ressort que la stratégie en zigzag à  $45^\circ$  sans rotation entre les couches (Figure 1.21 (c)) mène à la plus faible amplitude de contraintes des 8 stratégies présentées en Figure 1.21. Quant aux déformations thermiques, les stratégies en îlots (Figure 1.21 (a)), spirales de l'intérieur vers l'extérieur (Figure 1.21 (g)) ou de l'extérieur vers l'intérieur (Figure 1.21 (h)) engendrent les amplitudes maximales de déformation thermique.
- Un élargissement de la largeur du bain de fusion a été obtenu à partir de stratégies en oscillation (Figure 1.22) [65]. Ce type de stratégies, directement hérité des études menées dans le domaine de la soudure, permet d'augmenter la température du bain de fusion et d'obtenir un gradient thermique orthogonal au substrat limitant les déformations thermiques et les contraintes résiduelles [66]. Cet élargissement du bain de fusion et cette réduction des contraintes thermiques peuvent également être atteints en augmentant le nombre de lasers opérant simultanément [67].

Cependant, le fait que la modification des stratégies de dépôt ait une influence directe sur les champs thermiques, implique également un effet notable sur la microstructure. Par exemple, la stratégie introduisant un temps de repos entre les différentes couches déposées [68] et celle ayant des variations de fréquence dans une stratégie de dépôt en cercle d'oscillation [69] (Figure 1.22 (b)) vont inhiber la

mise en épitaxie des grains et affiner la microstructure.

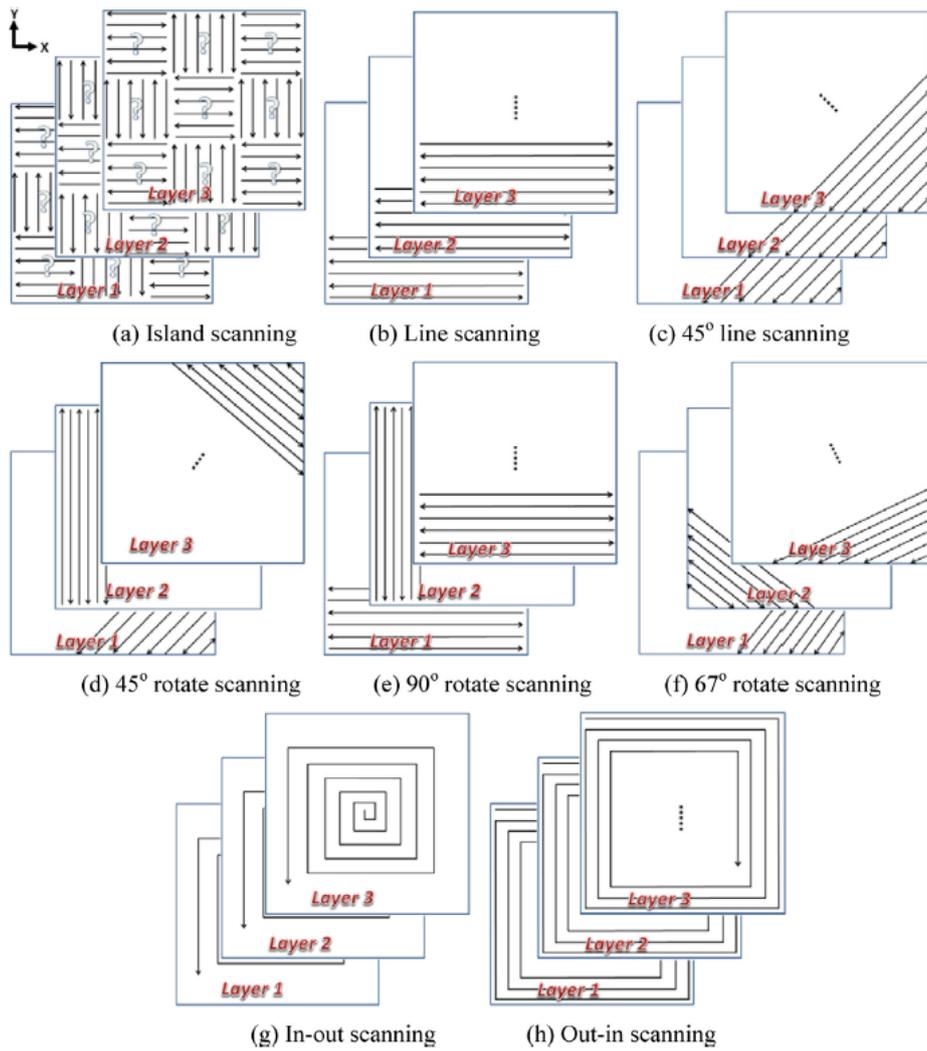


FIGURE 1.21 – Schéma des stratégies de lasage (a) en îlots, (b) en zigzag sans rotation entre les couches, (c) en zigzag à 45° sans rotation entre les couches, (d) en zigzag avec rotation de 45° entre les couches, (e) en zigzag avec rotation de 90° entre les couches, (f) en zigzag avec rotation de 67° entre les couches, (g) en spirale intérieur vers extérieur et (h) en spirale extérieur vers intérieur [52].

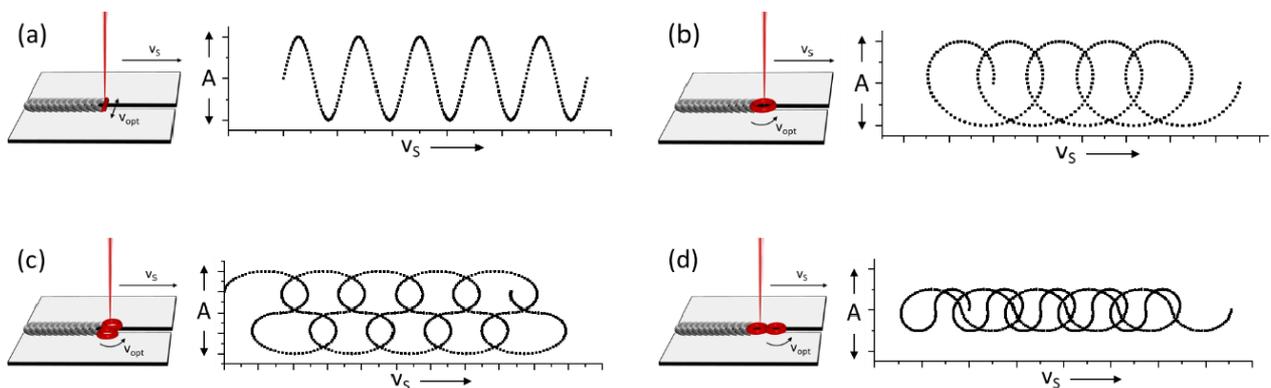


FIGURE 1.22 – Schéma des stratégies de lasage (a) en oscillation classique, (b) en cercle, (c) en huit vertical et (d) en huit horizontal [65].

### 1.4.2 ) Réduction du domaine de température de solidification

Comme décrit aux paragraphes 1.3.1 et 1.3.2, les ségrégations apparaissant lors de la solidification peuvent fortement affecter la sensibilité des alliages à la fissuration en phase liquide. Il a été mis en évidence que les éléments mineurs tels que le bore, le zirconium, le carbone, le hafnium, le phosphore, le soufre et le silicium peuvent réduire les températures de solidus en stabilisant le liquide et en diminuant l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$  (Figure 1.23). Cela favorise la fissuration à la solidification ou à la liquation [1, 27, 30, 32, 41, 53, 70-72]. Réduire la teneur, voire supprimer certains de ces éléments, peut être une solution permettant de minimiser le domaine de solidification.

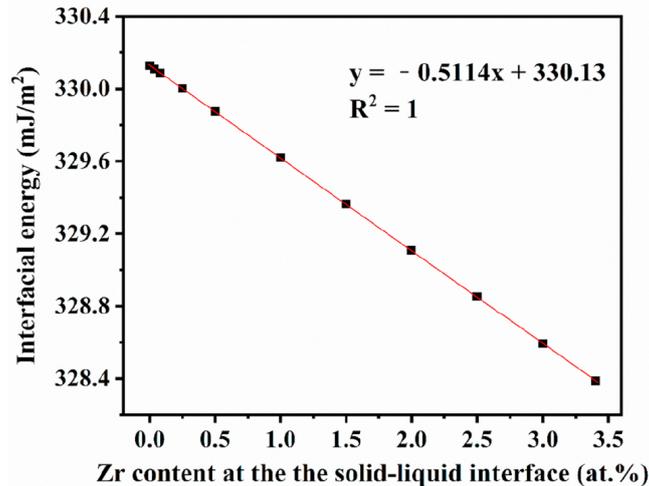


FIGURE 1.23 – Effet du zirconium sur l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$  dans l'alliage Ni-26W-6Cr [72].

Desprès *et al.* [32] ont montré que le **zirconium** a un effet néfaste sur la santé matière de l'AD730 élaboré par L-PBF et que le supprimer permet d'éviter la fissuration. Ce qui est à noter, est que ces bons résultats sont atteints en FA bien qu'il reste du bore dans la composition chimique (Figure 1.24). Le fait de diminuer la teneur en **zirconium** induit aussi une réduction de la taille et la fraction d'eutectique tout comme un resserrement de l'intervalle de solidification, ce qui décroît la sensibilité à la fissuration en phase liquide, comme c'est le cas dans l'IN100 [73].

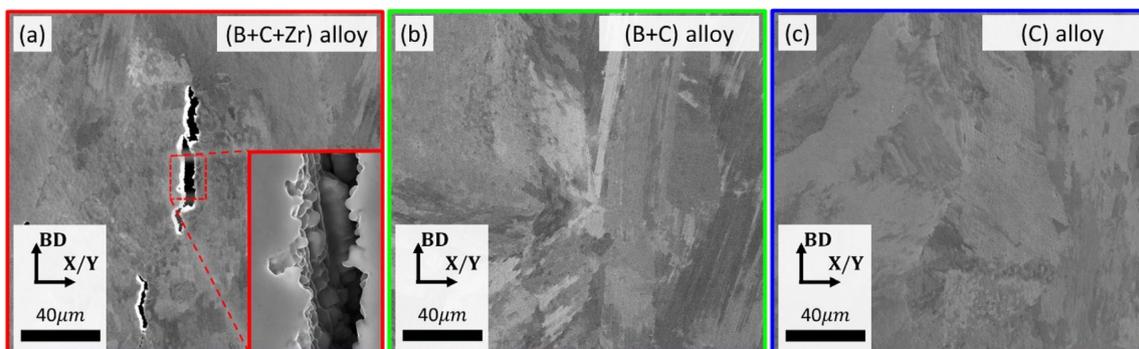


FIGURE 1.24 – Visualisation de l'effet d'ajouts de bore, carbone et zirconium dans des microstructures brutes de fabrication de l'AD730 [32].

De même, Gruber *et al.* [70] ont montré que la réduction du **bore**, du **zirconium** ou des deux éléments permet de réduire fortement la fissuration dans l'IN738LC produit par L-PBF. Il a été observé que le **bore** ajouté seul a un effet plus néfaste que le **zirconium** ce qui s'oppose aux observations de

Desprès *et al.* [32], .

Xu *et al.* ont étudié l'effet du **carbone** et du **bore** dans les superalliages à base de cobalt. Ils ont mis en évidence le rôle du **bore** dans la diminution de la température du dernier liquide et dans l'augmentation de l'intervalle de température au sein de laquelle la phase liquide est stable lors de la solidification. Cela ce qui mène à l'augmentation des ségrégations en éléments  $\gamma'$ -gènes dans les espaces interdendritiques et à la formation de phase de Laves et d'eutectiques sensibles à la liquation [74]. Le **carbone**, quant à lui, réduit les ségrégations en éléments  $\gamma'$ -gènes de par la précipitation de carbures, ce qui inhibe la précipitation de phases de Laves et d'eutectiques [74]. Cet effet positif du carbone sur l'inhibition de la précipitation de phases sensibles à la liquation, tels que les eutectiques, les borures et les phases de Laves, a aussi été observé dans l'IN738 [75]. Dans cette étude, la présence de carbures semble donc positive sur la résistance à la fissuration.

Cependant, Ou *et al.* [76] ont quant à eux observé un effet néfaste de l'**hafnium** sur la température de solidus de l'alliage et sur la température de liquation des carbures, qui se voient toutes deux diminuées. Des simulations Thermo-Calc, réalisées sur le superalliage à base de nickel K4750, confirment ces observations, puisque l'ajout de 1,5 %wt. d'hafnium mène à la prédiction d'une diminution d'environ 30°C de la température de solidus et de plus de 200°C sur la liquation des carbures. Cette réduction de la température de liquation des carbures les rend sensibles à la liquation pouvant *de facto* engendrer de la fissuration en phase liquide [41, 77]. D'autre part, la présence de carbures peut aussi être néfaste lors de la solidification en menant à l'isolement de poches de liquide [1, 78] (voir § 1.3.1).

Le **silicium** introduit dans les compositions chimiques, ségrège dans le liquide au cours de la solidification de la même manière que les autres éléments mineurs. Cela mène à l'apparition de phases à bas point de fusion telles que les phases de Laves et accroît la sensibilité à la fissuration lors de la solidification [1, 79].

Réduire voire **supprimer les teneurs en éléments mineurs** peut donc permettre de **décroître la sensibilité** des alliages à la **fissuration en phase liquide**. Cependant, cela mène aussi invariablement à la **modification** d'autres **propriétés**, notamment **mécaniques**. En effet, l'ajout d'éléments mineurs dans les compositions des superalliages n'est pas anodin et provient de dizaines d'années d'optimisations chimiques pour atteindre les meilleures propriétés mécaniques [20]. Il faut donc ajuster ces quantités de façon à obtenir le meilleur compromis entre faisabilité de l'élaboration par FA et bonne tenue mécanique à chaud. En effet, la suppression du **bore** ou du **zirconium** mène à un abaissement drastique de la résistance en traction à chaud et de la résistance en fluage [15, 32, 80, 81].

La quantité minimale de **bore**, nécessaire pour assurer un comportement en fluage compatible avec les performances mécaniques demandées pour ces pièces de moteur, correspond à la teneur en bore qui induit l'apparition des premiers borures aux joints de grains afin de limiter leur glissement. Une précipitation continue de borures aux joints de grains n'est pas optimale pour le comportement en fluage [15, 20, 38, 81].

Pour le **zirconium**, la quantité minimale qu'il est nécessaire d'ajouter à l'alliage correspond à celle permettant de capter le soufre présent en solution solide. En effet, cet élément est particulièrement néfaste lors de la solidification/liquation mais aussi pour les propriétés mécaniques [20]. En formant des précipités avec le soufre, le zirconium l'empêche de ségréger aux joints de grains [20]. Le zirconium peut aussi améliorer la morphologie des carbures MC (carbures de fine taille) et ainsi inhiber le glissement des joints de grains à chaud améliorant les propriétés en fluage [72, 82]. Son utilité est cependant limitée par rapport à celle du bore et le zirconium pourrait être totalement éliminé si le soufre n'était pas présent dans les alliages [32].

Le **carbone** agit de la même façon que le bore ou le zirconium, en ségrégeant aux joints de grains et en précipitant sous forme de carbures permettant leur ancrage [83-85]. Cependant, les carbures peuvent être refondus, notamment en présence d'**hafnium**. Pourtant, cet élément a son utilité, puisque l'**hafnium** permet de stabiliser la précipitation  $\gamma'$ , d'augmenter le désaccord paramétrique entre la matrice et la précipitation et de ce fait, d'augmenter la tenue mécanique de l'alliage [19, 76].

Le **silicium** quant à lui augmente la résistance à l'oxydation des alliages [20, 86].

La modification des teneurs en éléments mineurs est une voie possible pour éviter la fissuration en FA. Cependant, ces modifications doivent nécessairement être issues d'un compromis entre la réduction de la sensibilité des alliages à la fissuration en phase liquide et le maintien des propriétés mécaniques à chaud.

### 1.4.3 ) Modification de la microstructure

Plusieurs études montrent une amélioration de la résistance des alliages à la fissuration *via* une maîtrise de la microstructure. Comme détaillé dans les paragraphes 1.3.1 et 1.3.2, la stabilisation d'un film liquide aux joints de grains et donc la fissuration en phase liquide est fortement liée au type de joints de grains impliqués. Un joint de grain avec une forte énergie d'interface, *i.e.* les joints de grains fortement désorientés (HAGB), est plus sensible à la fissuration qu'un joint de grain faiblement désorienté, *i.e.* *Low Angle Grain Boundary* (LAGB). En pratique, seul les HAGB sont amenés à fissurer [31]. La maîtrise du nombre de ces HAGB peut donc permettre de limiter la fissuration.

#### 1.4.3.1 ) Limitation du nombre de joints de grains

La suppression des joints de grains *via* l'obtention d'une microstructure monocristalline permet d'éviter la fissuration intergranulaire en faisant disparaître les sites d'amorçage des fissures [29]. Cela a été obtenu dans un échantillon 3D en E-PBF grâce à un préchauffage à haute température ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) pour un superalliage à base de nickel [29]. Cependant, l'obtention de ce type de microstructure reste difficilement atteignable par les autres techniques de FA. En effet, il faut promouvoir la mise en épitaxie d'un seul grain. Cela a pourtant été obtenu en L-PBF par Zhou *et al.* sur un mur de mono-cordons [87] puis par DED dans des conditions très contrôlées en créant un échantillon 3D constitué de blocs monocristallins désorientés d'au maximum  $6^\circ$  [88] (Figure 1.25). Dans ces différents cas, l'obtention d'une microstructure monocristalline a permis d'éviter la fissuration des échantillons [29, 87, 88].

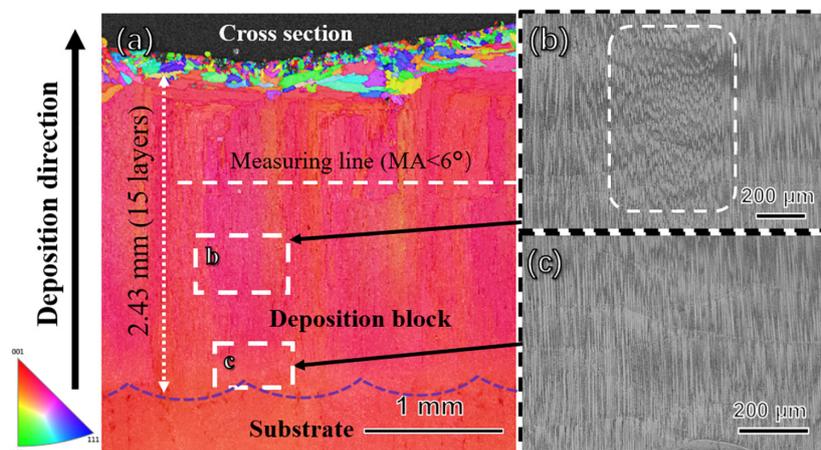


FIGURE 1.25 – Microstructure d'un échantillon de superalliage à base de nickel CSU-B1, non soudable, brut de fabrication, constitué de larges zones monocristallines désorientées d'au maximum  $6^\circ$  [88].

### 1.4.3.2 ) *Obtention d'une microstructure équiaxe*

Augmenter fortement le nombre de HAGB peut permettre de répartir les contraintes thermiques sur une plus grande densité d'interfaces solide/liquide lors de la solidification et ainsi limiter l'amorçage et la propagation de fissures dans des alliages non soudables [29, 89, 90].

Plusieurs techniques ont été mises au point afin de moduler la microstructure pour obtenir un affinement des grains :

- L'obtention d'une microstructure de grains équiaxes peut passer par la variation des paramètres procédé [29, 33] ou par l'utilisation de stratégies adaptées [91]. Moduler l'intensité du laser lors de l'élaboration peut aussi donner des résultats similaires [92]. Ces différentes modifications ont un effet direct sur les vitesses de croissance des grains et sur les gradients thermiques lors de la solidification, ce qui peut mener à la transition d'une microstructure colonnaire vers une microstructure équiaxe (*Columnar-to-Equiaxed Transition*, CET) [93].
- Une autre méthode a été mise au point sur la fonctionnalisation des poudres. Elle consiste à mélanger des inoculants nanométriques aux poudres des alliages à élaborer. Cela peut être des particules de  $ZrO_2$  [94],  $TiB_2$ ,  $ZrH_2$ ,  $WC$  [89] dans des alliages d'aluminium, de  $CoAl_2O_4$  [95],  $TiC/NbC$  dans l'IN718 [96], de  $Y_2O_3$  dans l'IN625 [97] ou de  $ZrN$ ,  $TiN$  dans le Ti-6Al-4V [98]. Ces particules de quelques dizaines de nanomètres permettent d'augmenter le nombre de sites de germination des grains lors de la solidification du matériau, et ainsi d'obtenir des grains équiaxes. Cependant ces inoculants peuvent réagir avec l'alliage fondu au moment de la fusion des poudres ou pendant l'utilisation à haute température des pièces, altérant ainsi la composition chimique du matériau [58].
- Une autre stratégie impliquant une légère modification chimique des alliages existe. Elle consiste à micro-allier un matériau afin de forcer la nucléation d'une précipitation fine à haute température lors de la solidification de l'alliage. Celle-ci jouera le rôle de nucléant pour les grains de matrice. Dans le cas des superalliages, c'est le cas du scandium dans le René 104 [99].
- D'autres méthodes existent pour affiner la microstructure mais nécessitent une modification du montage expérimental. Par exemple, chaque couche peut subir un forgeage avant le dépôt de la nouvelle par-dessus [100]. Ce procédé réduit la taille des grains mais ne peut pas être appliqué à toutes les géométries de pièces. Il en est de même avec le laminage à froid entre les couches [101]. Des procédés de grenailage laser [102] ou ultrasonique [103] peuvent être envisagés entre les couches mais ces techniques sont uniquement surfaciques et ne sont pas exploitées pour traiter la microstructure interne.
- Une autre méthode a été développée, basée sur l'émission d'ultrasons pendant l'élaboration par DED de Ti-6Al-4V, d'IN625 et d'acier 316L. Elle consiste à soumettre les échantillons en cours de fabrication à des ultrasons à une fréquence d'environ de 20 kHz (Figure 1.26) [104, 105]. Cette méthode crée des cavitations acoustiques (formation, croissance et implosion de bulles) (Figure 1.26 (a)). L'implosion des bulles provoque une agitation dans le bain liquide et active des sites de nucléation naturellement présents dans l'alliage, ce qui permet l'obtention d'une microstructure fine à grains équiaxes.

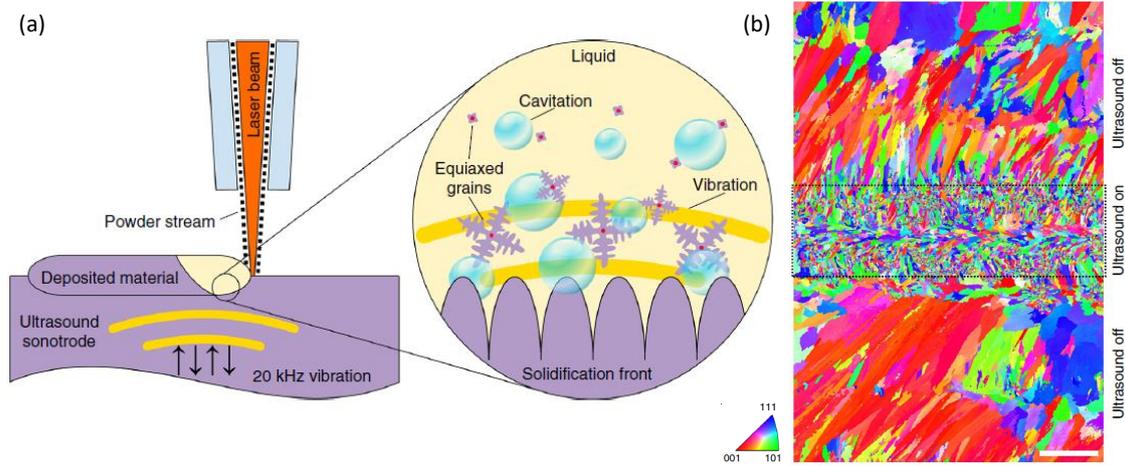


FIGURE 1.26 – (a) Mécanisme de cavitation provoqué par l'utilisation d'ultrasons. (b) Effet de l'émission d'ultrasons dans le bain liquide lors de l'élaboration DED de l'IN625 [104]

#### 1.4.4 ) Post-traitement des matériaux fissurés

Si la fissuration ne peut pas être évitée, il existe des moyens de réduire les défauts dans les échantillons lors d'étapes de post-traitement. Cependant, cela ajoute des étapes supplémentaires à l'obtention de pièces, ce qui va à l'encontre de l'intérêt premier de la FA.

L'utilisation de traitements par Compaction Isostatique à Chaud (CIC) peut permettre de refermer les fissures si celles-ci ne sont pas débouchantes. Cela a notamment été réalisé lors de l'élaboration par FA de superalliages non soudables comme le CM247LC [44] ou le Rene88DT [106]. Les petites fissures, de quelques centaines de micromètres, disparaissent sans laisser de trace alors que la fermeture des fissures les plus longues, de quelques centimètres, mène à la précipitation de carbures le long de leur ancien faciès [106]. De plus, les traitements CIC agissent aussi comme des traitements de détensionnement et permettent de relaxer les contraintes résiduelles [25]. Cependant, la CIC altère aussi les microstructures brutes de FA du fait de la présence d'un palier de maintien du matériau à haute température, qui agit comme un traitement thermique.

Bien que ces traitements conduisent à la réduction des défauts dans le matériau lors d'étapes en post-procédé, ils peuvent conduire à une altération de la tenue mécanique du matériau par rapport à un alliage sain. C'est le cas de l'IN718 [107] ou de l'IN625 [108] élaborés par FA puis ayant subi un traitement CIC. En effet, les fissures issues de la FA sont refermées mais elles demeurent des zones fragilisées qui peuvent s'ouvrir à nouveau lors de traitements thermiques post-CIC au moment de la précipitation des phases durcissantes [109]. De même, les porosités dues aux manques de fusion, peuvent aussi s'ouvrir à nouveau et croître jusqu'à 200 % dans certains cas lors de traitements thermiques post-CIC [110].

## Conclusion du chapitre 1

---

Les **superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$**  constituent une **nouvelle famille** très **récente** et **prometteuse** pour une élaboration par FA. Elle dispose de caractéristiques similaires aux superalliages  $\gamma/\gamma'$  à base de nickel utilisés dans les parties chaudes des turboréacteurs - une fraction de phase durcissante élevée, de bonnes résistances au fluage et à l'oxydation à chaud, ... De plus, ces alliages présentent un domaine élargi entre les températures de solidus et de solvus de la phase durcissante, ce qui leur confère une meilleure processabilité dans l'intervalle de température super-solvus/solidus. Cependant, leurs masses volumiques restent supérieures à celles de leurs homologues en nickel, ce qui ne leur permet pas, en l'état, de rivaliser avec le rapport R (masse/température d'utilisation) des superalliages à base de nickel. Partant de ce constat, de nombreuses études se sont focalisées sur la réduction de masse des superalliages à base de cobalt en essayant de maintenir leurs propriétés à chaud. Ainsi sont apparus plusieurs alliages complexes à base de cobalt, prometteurs et candidats à la nouvelle génération de superalliages pour application haute température.

En parallèle, la **fabrication additive** s'est développée et a donné lieu à l'apparition de nombreux procédés permettant la mise en forme de poudres métalliques. Ces procédés couplent une bonne **flexibilité** et une **précision** de fabrication à un **gain de productivité**, comparé aux procédés classiques. Cependant, de nombreux **mécanismes de fissuration** peuvent apparaître lors de la mise en forme d'alliages conçus pour la métallurgie classique. C'est notamment le cas des superalliages à base de nickel  $\gamma/\gamma'$  dits non soudables, menant à une fissuration lors de la précipitation de leur phase durcissante (SAC) pendant le cyclage thermique inhérent à la FA.

Afin d'éviter ces problématiques de fissuration par précipitation de la phase durcissante, d'autres familles d'alliages peuvent être envisagées comme **solution** alternative, notamment les **alliages à base de cobalt**. Au début de ces travaux de thèse, les superalliages à base de cobalt ont déjà été élaborés et étudiés par métallurgie des poudres [111, 112] mais ils n'avaient fait l'objet d'**aucune étude par FA**. Pourtant ces alliages peuvent présenter certains avantages par rapport à leurs homologues base de nickel. En effet, leur cinétique de précipitation lente devrait leur permettre d'**éviter le mécanisme de fissuration par SAC** lors de la fabrication additive des superalliages à base de cobalt. Toutefois, afin de garantir de bonnes propriétés mécaniques, les superalliages à base de cobalt les plus prometteurs ont fait l'objet d'ajouts d'éléments mineurs dans leurs compositions chimiques [3]. Ces alliages peuvent donc être **sensibles à d'autres mécanismes de fissuration** lors de l'élaboration, notamment en phase liquide. Plusieurs voies sont actuellement proposées afin d'éviter la fissuration en phase liquide dans les alliages conçus pour la métallurgie classique et élaborés par FA. Cela peut passer par une optimisation des paramètres procédé, une optimisation de la composition chimique ou un contrôle de la microstructure. La Figure 1.27 résume les avantages des superalliages à base de cobalt comparé à ceux à base de nickel ainsi que les objectifs à atteindre pour accroître la faisabilité de ces nouveaux alliages.

L'objectif de ce travail de thèse porte, à travers les chapitres suivants, sur l'élaboration des superalliages à base de cobalt par DED. Ces alliages et leur état métallurgique vont être évalués aux vues du procédé de FA.

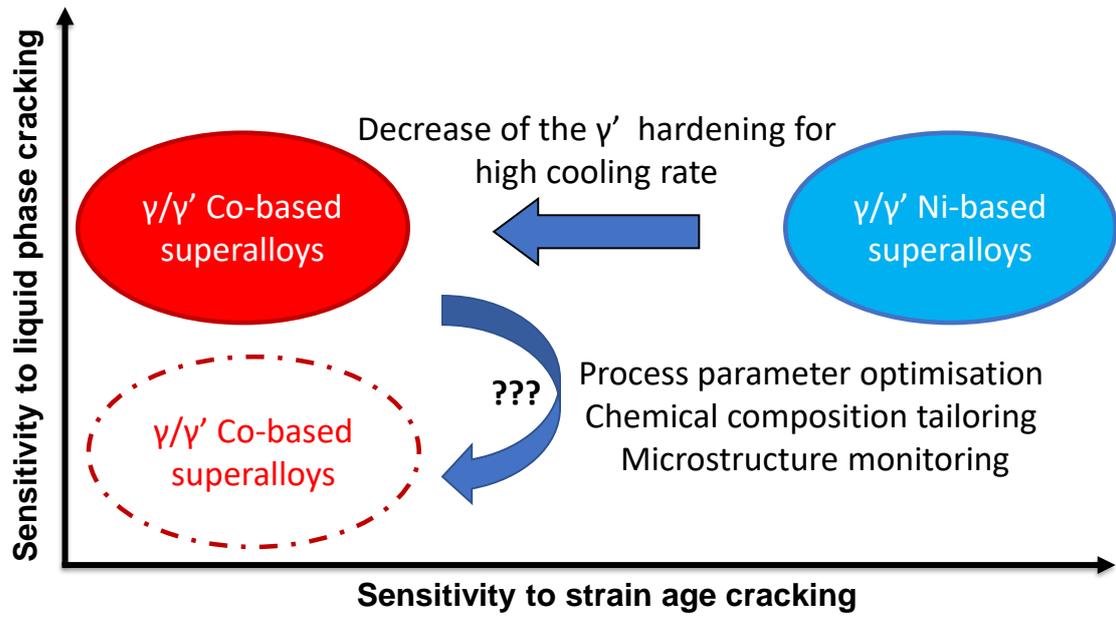


FIGURE 1.27 – Schéma résumé des objectifs visés par l'élaboration des superalliages à base de cobalt par DED.



---

# PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

---

## Sommaire du chapitre

---

<b>2.1</b>	<b>Alliages PASCo</b> . . . . .	<b>42</b>
<b>2.2</b>	<b>Élaboration des alliages</b> . . . . .	<b>43</b>
2.2.1	Voie métallurgie des poudres pour la FA . . . . .	43
2.2.2	Voie métallurgie des poudres conventionnelle . . . . .	44
2.2.3	Voie coulée . . . . .	44
<b>2.3</b>	<b>Paramétries utilisées en DED</b> . . . . .	<b>45</b>
2.3.1	Paramétries DED . . . . .	47
2.3.2	Énergie volumique $E_V^*$ . . . . .	48
<b>2.4</b>	<b>Préparation des échantillons</b> . . . . .	<b>48</b>
<b>2.5</b>	<b>Microscopie optique</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>2.6</b>	<b>Microscopie électronique à balayage</b> . . . . .	<b>50</b>
<b>2.7</b>	<b>Microscopie électronique à transmission</b> . . . . .	<b>52</b>
<b>2.8</b>	<b>Diffraction des rayons X</b> . . . . .	<b>53</b>
<b>2.9</b>	<b>Analyse thermique différentielle</b> . . . . .	<b>54</b>
<b>2.10</b>	<b>Essais mécaniques</b> . . . . .	<b>54</b>
2.10.1	Indentation Vickers . . . . .	54
2.10.2	Essais de fluage . . . . .	55
<b>2.11</b>	<b>Thermo-Calc</b> . . . . .	<b>56</b>
<b>2.12</b>	<b>ZeBuLon</b> . . . . .	<b>57</b>
	<b>Conclusion du chapitre 2</b> . . . . .	<b>58</b>

---

## 2.1 ) Alliages PASCo

Lors de ce travail de thèse, trois alliages ont été initialement étudiés. La composition chimique de ces alliages est détaillée dans le Tableau 2.1.

Alliage (%at.)	Co	Ni	Al	W	Ta	Ti	Mo	Cr	Hf	C	B	Zr	Si
PASCo-01	base	32	6	3	1,5	2,5	-	12	0,10	0,08	0,08	0,010	0,41
PASCo-02	base	30	10	-	2	-	5	-	-	0,10	0,06	-	0,43
PASCo-03	base	30	10	7	-	-	-	-	-	0,11	0,06	-	0,46

TABLE 2.1 – Compositions chimiques nominales en pourcentage atomique des alliages PASCo.

Ces alliages sont issus de la littérature ou de précédentes études internes ONERA :

- PASCo-01 provient d'une étude de Neumeier *et al.*, élaboré sous le nom de CoWalloy1 [3]. Cet alliage, qui présente une composition chimique complexe se rapprochant de celle des superalliages industriels à base de nickel  $\gamma/\gamma'$ , est durci par une précipitation  $\gamma'$  du type  $(Co, Ni)_3(Al, W, Ta, Ti)$ . La présence de chrome permet d'améliorer sa résistance à l'oxydation. Plusieurs éléments mineurs s'ajoutent à sa composition chimique, afin de permettre une bonne résistance des joints de grains en fluage à haute température mais aussi une bonne résistance à l'oxydation. La température de solvus de sa phase  $\gamma'$  - de 1051°C - est relativement élevée pour un superalliage à base de cobalt. Ces différentes caractéristiques lui permettent de présenter de bonnes propriétés à haute température, que cela soit en fluage ou en oxydation .
- PASCo-02 est inspiré de l'alliage 30Ni2Ta issu des travaux de Makineni *et al.* [10]. Du carbone, du bore et du silicium ont été ajoutés à sa composition afin de renforcer la tenue des joints de grains. Cet alliage est moins complexe que le premier alliage présenté, mais il est aussi moins lourd car il ne comporte pas de tungstène. Il est durci par précipitation de la phase  $\gamma'$  du type  $(Co, Ni)_3(Al, Mo, Ta)$ . En plus d'une masse volumique réduite, cet alliage présente de bonnes propriétés en compression et en fluage.
- PASCo-03 est issu de précédentes études ONERA [112], elles-mêmes inspirées des travaux de Shinagawa *et al.* dans le système quaternaire Co-Ni-Al-W [7]. Cet alliage est un alliage modèle durci par précipitation de la phase  $\gamma'$  du type  $(Co, Ni)_3(Al, W)$ . Tout comme dans PASCo-02, du carbone, du bore et du silicium ont été ajoutés à la composition chimique.

Les températures caractéristiques de ces alliages ont été mesurées par Analyse Thermique Différentielle (ATD) lors d'études précédentes sur des alliages coulés puis filés [112]. Ces résultats sont détaillés dans la Table 2.2.

Alliage	Solvus $\gamma'$ (°C)	Solidus (°C)	Liquidus (°C)
PASCo-01	1051	1270	1409
PASCo-02	1031	1321	1417
PASCo-03	1042	1384	1475

TABLE 2.2 – Températures caractéristiques des alliages PASCo obtenues par ATD lors de la chauffe [112].

Ces trois alliages sont utilisés dans ce travail de thèse et sont élaborés de différentes manières à partir de poudres.

## 2.2 ) **Élaboration des alliages**

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs moyens d'élaboration ont été utilisés sur les superalliages à base de cobalt. Ces moyens varient en fonction de l'application recherchée et des observations voulues. Les trois voies d'élaborations explorées sont détaillées dans les paragraphes suivants.

### 2.2.1 ) *Voie métallurgie des poudres pour la FA*

La démarche pour élaborer les poudres des alliages qui seront utilisées dans les machines de fabrication additive est la suivante :

- Les lingots de matière sont élaborés à partir d'éléments purs, introduits dans des fours à induction sous vide, afin d'obtenir la composition chimique finale recherchée pour l'alliage considéré. Après la fusion complète des éléments introduits, le métal liquide est coulé dans une lingotière afin d'obtenir des lingots cylindriques de diamètre proche de 55 mm et de hauteur maximale de 217 mm.
- Les lingots présentant la composition chimique finale sont placés dans un creuset en céramique en haut de la tour d'atomisation de l'ONERA en configuration VIGA (*Vacuum Induction melting Gas Atomisation*) (Figure 2.1).
- Les lingots sont fondus *via* un chauffage par induction : le métal liquide s'écoule à travers un trou au fond du creuset et est pulvérisé en fines gouttelettes par un jet d'argon sous pression d'environ 20 bars. Ces gouttelettes se solidifient lors de leur temps de vol avant de toucher les parois de la tour et de tomber dans un collecteur. Dans certains cas, les éléments purs peuvent directement être mélangés dans le creuset de la tour d'atomisation afin d'éviter les étapes précédentes.
- Les poudres du collecteur en sortie de cyclone sont récoltées puis séparées dans des tamis agités pas des sonotrodes ultrasoniques.
- Les poudres tamisées de granulométrie comprise entre 40 et 125  $\mu\text{m}$  sont ensuite dosées afin de caractériser leur composition chimique et de quantifier les teneurs en éléments polluants qui auraient pu être incorporés dans l'alliage lors des différentes étapes d'élaboration.

A l'issue de ce procédé d'élaboration, des lots de poudre de 2,4 kg, 3,4 kg et 2,13 kg ont été obtenus pour les alliages PASC0-01, -02 et -03 respectivement. Tous les éléments constituant les poudres des alliages PASC0 ont été dosés par un ICP-OES, excepté pour le carbone qui a été dosé dans un analyseur spécifique par fusion oxydante (Table 2.3). Cela a permis de vérifier que les compositions dosées ne présentent pas de différences majeures et sont très proches de celles initialement visées (Table 2.1).

Alliage (%at.)	Co	Ni	Al	W	Ta	Ti	Mo	Cr	Hf	C	B	Zr	Si
PASC0-01	base	31,6	6,2	2,9	1,5	2,5	-	12,0	0,09	0,10	0,08	0,010	0,40
PASC0-02	base	30,3	9,8	-	2,0	-	5,0	-	-	0,10	0,06	-	0,44
PASC0-03	base	30,3	10,2	7,1	-	-	-	-	-	0,10	0,06	-	0,47

TABLE 2.3 – Compositions chimiques dosées en pourcentage atomique des alliages PASC0.



FIGURE 2.1 – Tour d'atomisation de l'ONERA.

### 2.2.2 ) *Voie métallurgie des poudres conventionnelle*

---

La voie métallurgie des poudres (MdP) conventionnelle a aussi été utilisée, de manière à mettre à profit les poudres de granulométries non conformes pour une utilisation par le procédé de FA choisi pour cette thèse - le DED. Cette voie a permis d'élaborer des échantillons sans fissures afin de les soumettre à des essais mécaniques à chaud (fluage). La gamme d'élaboration de ces échantillons est la suivante :

- Les poudres présentant une granulométrie non-adaptée au procédé DED sont récupérées et placées dans des gaines d'acier XC18 avec un taux de remplissage compris entre 60 et 70 %. Ces gaines sont ensuite scellées hermétiquement et leur contenu est mis sous un vide secondaire.
- La gaine remplie est ensuite chauffée à 1200°C pendant 1h. Cette température est choisie car elle est comprise entre la température de solvus de la phase  $\gamma'$  et la température de fusion de l'alliage.
- La gaine chaude est ensuite filée avec une vitesse d'avance du poinçon de 23 mm/s et un rapport de filage de 10.
- La gaine filée est ensuite dégainée mécaniquement au tour ou chimiquement dans un bain d'acide (si l'alliage contient du chrome) pour ne conserver que la barre filée en superalliage.

### 2.2.3 ) *Voie coulée*

---

Afin de développer de nouvelles nuances chimiques d'alliages, il n'est pas forcément nécessaire de passer par la voie des poudres. Une approche préalable d'étude de ces nuances élaborées par la voie coulée peut permettre à la fois de réduire les coûts et de limiter le nombre d'étapes pour l'élaboration des premiers échantillons. Dans le cadre de ce travail de thèse, cette voie a été utilisée afin d'étudier différentes compositions chimiques dérivées de l'alliage PASC0-03 et caractérisées par différents teneurs en chrome. Les résultats de tenue à l'oxydation et la caractérisation des propriétés mécaniques de ces échantillons a permis de sélectionner la nuance chimique présentant le meilleur compromis, en vue de l'atomiser pour l'élaborer en FA. La démarche utilisée pour élaborer les alliages coulés est la suivante :

- Des lingots sont élaborés à partir d'éléments purs dans un four à induction sous vide.

- Ces lingots sont ensuite refondus et le métal liquide est coulé dans une lingotière en acier. Dans notre cas, la lingotière utilisée permet de fabriquer 8 barreaux avec un diamètre de 8 mm.
- L'alliage est ensuite extrait du moule et la masselotte est découpée.

## 2.3 ) Paramétries utilisées en DED

Dans le cadre de ce travail de thèse, deux machines ont été utilisées et leurs réservoirs ont été remplis avec des poudres de granulométrie 40-125  $\mu\text{m}$ . Ces poudres sont issues de la voie d'élaboration pour la FA (§ 2.2.1) :

- Une machine LASERTEC 65 DED hybrid fabriquée par DMG MORI a été utilisée pour toutes les élaborations réalisées chez Poly-Shape. Avec cette machine, deux buses différentes ont été utilisées : la première est une buse dite de haute productivité, utilisée dans une gamme de puissance allant de 1200 à 2500 W avec une taille de spot laser de 3 mm et un débit matière allant de 90 à 180  $\text{cm}^3/\text{h}$  ; La seconde est une buse dite de haute résolution, utilisée dans une gamme de puissance allant de 500 à 1200 W avec une taille de spot laser de 1,6 mm et un débit matière allant de 20 à 60  $\text{cm}^3/\text{h}$ . Le laser utilisé est un laser diode de 1020 nm de forme *top hat*.
- Une machine MODULO 400 fabriquée par BEAM a été utilisée pour les élaborations réalisées chez AddUp. Cette machine est équipée d'une buse 24Vx de résolution intermédiaire permettant d'obtenir un diamètre focal du faisceau au point de travail de 2 mm et d'un laser fibré dopé à l'ytterbium de 1070 nm allant de 400 à 2000 W et de forme *top hat*. Le débit matière de cette machine varie de 50 à 280  $\text{cm}^3/\text{h}$ .

Lors de l'élaboration de nouvelles nuances d'alliages par le procédé DED, plusieurs paramètres doivent être ajustés pour trouver le jeu de paramètres optimal menant aux meilleures caractéristiques morphologiques des dépôts. La taille de faisceau laser et la buse utilisée sont des paramètres machines fixés, mais d'autres paramètres sont ajustables. La démarche de développement passe par plusieurs étapes (Figure 2.2) :

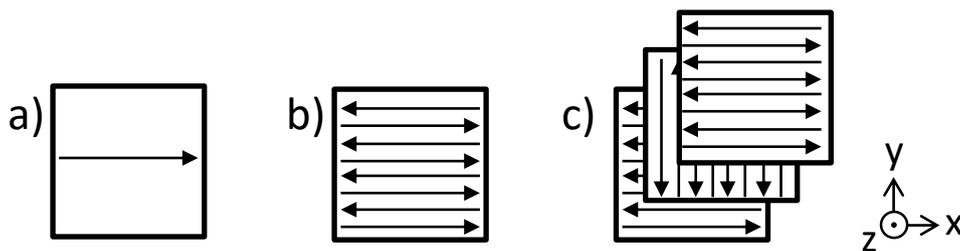


FIGURE 2.2 – Schéma des déplacements de la buse sur un substrat lors des étapes d'optimisation des jeux de paramètres DED, (a) mono-cordon 1D, (b) patch 2D, (c) build-up 3D avec une stratégie en zigzag 90°.

- La première étape consiste à élaborer des cordons en une dimension (1D) en balayant une gamme de plusieurs puissances de laser, vitesses d'avance de la buse et de débits de projection des poudres (Figure 2.2 (a)). Les cordons sont ensuite observés en coupe en microscopie optique afin de mesurer leur largeur, leur hauteur, les angles de mouillage et le taux de dilution ( $Aire_{Diluee} / (Aire_{Diluee} + Aire_{Deposee})$ ) (Figure 2.3). Les cordons sont sélectionnés selon les critères suivants fixés par Poly-Shape et AddUp : un angle de mouillage supérieur à 110°, un taux de dilution supérieur à 20 % et inférieur 40 %, un facteur de forme (hauteur/largeur) proche de 30 %, peu de porosités et dilution uniforme. Le respect de ces critères permettent de garantir

un bon recouvrement et une bonne adhérence entre des cordons voisins menant à l'élaboration de pièces aux géométries contrôlées.

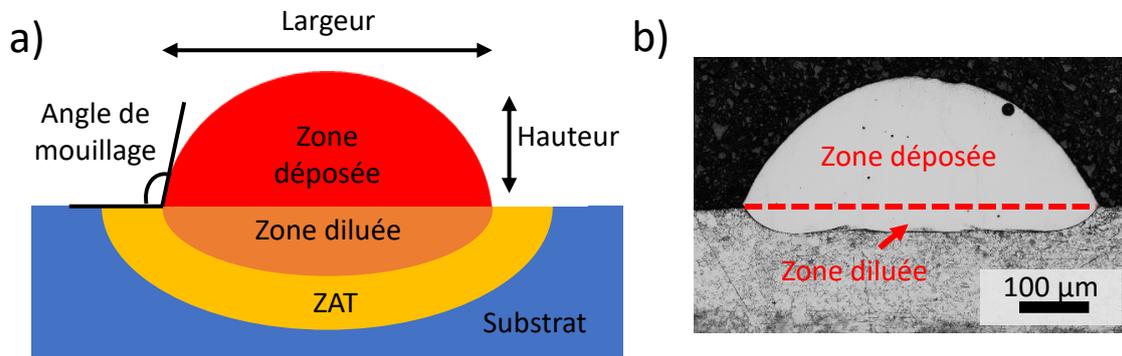


FIGURE 2.3 – (a) Schéma en coupe des différentes zones d'un mono-cordon. (b) Identification des différentes zones d'un mono-cordon (microscopie optique avec attaque). ZAT signifie Zone Affectée Thermiquement.

- La seconde étape reprend les paramètres validés lors de l'étape précédente pour ajouter un nouveau paramètre procédé : le taux de recouvrement entre deux cordons 1D juxtaposés aussi appelé le décalage entre cœur de cordon. Des mono-couches en 2D, appelées *patches* (Figure 2.2 (b)), sont donc réalisées en testant plusieurs taux de recouvrement. L'observation au microscope optique des *patches*, composés de cordons côte à côte, permet d'évaluer les différents taux de recouvrement entre les mono-cordons. Les paramètres des *patches* présentant des manques de fusion ou des excès de dilution sont éliminés.
- La dernière étape reprend les paramètres validés lors des deux étapes précédentes. Lors de cette étape, des pièces en 3D, appelées *Build-Ups* ou BU, sont élaborées. Lors de ces élaborations, un dernier paramètre est pris en compte : la stratégie de lasage, aussi appelée stratégie de dépôt. La stratégie de dépôt classique et utilisée par défaut dans ce travail est la stratégie dite en zigzag avec une rotation entre chaque couche de  $90^\circ$  (Figure 2.2 (c)).

Chaque BU élaboré peut être qualifié par son jeu de paramètres d'élaboration et/ou son énergie volumique reçue. Cette énergie volumique peut être décrite de plusieurs façons en DED à partir de combinaisons des paramètres expérimentaux. Le calcul de l'énergie volumique ( $E_V^*$  en  $J/mm^3$ ) retenu lors de travaux avec Poly-Shape est présenté par l'Équation 2.1. Cette énergie est calculée à partir des aires des sections fondues des mono-cordons (aire de la zone déposée ( $A_{Dep}$  en  $mm^2$ ) et de la zone diluée ( $A_{Dil}$  en  $mm^2$ ) en Figure 2.3), de la vitesse d'avance du laser ( $v$  en m/s) et de la puissance du laser ( $P$  en W) :

$$E_V^* = \frac{P}{v \times (A_{Dep} + A_{Dil})} \quad (2.1)$$

Cette énergie est calculée à partir des sections des cordons attaquées chimiquement avec une solution dite "NiAl" (60% HCl, 15% HNO<sub>3</sub>, 15% CH<sub>3</sub>COOH et 10% H<sub>2</sub>O) afin de révéler les différentes zones schématisées sur la Figure 2.3 (b). A taux de recouvrement identiques, l'énergie volumique issue de l'Équation 2.1 peut être comparée pour les différents jeux de paramètres des BU. En d'autres termes, l'énergie volumique calculée sur des mono-cordons permet de comparer des BU lorsque le taux de recouvrement, introduit lors du passage en 2 dimensions, n'est pas modifié.

**Toutes les paramètres** qui seront **testées** dans le cadre des élaborations DED de cette thèse ainsi que les **comparaisons des énergies volumiques** sont résumées ci-dessous.

## 2.3.1 ) Paramétries DED

Référence	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)	Préchauffage
P1-WP	2000	900	12	3	-
P1-P	2000	900	12	3	450°C
P2-WP	1900	1000	12	3	-

TABLE 2.4 – Jeux des paramètres DED utilisés chez Poly-Shape sur les premières élaborations des BU des superalliages PASC0-01 et PASC0-02.

Entreprise	Référence	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)
Poly-Shape	201-AU	188	375	5	1,6
Poly-Shape	202-PS	250	375	5	1,6
Poly-Shape	203-PS	313	375	5	1,6
Poly-Shape	204-PS	375	375	5	1,6
Poly-Shape	205-PS	438	375	5	1,6
Poly-Shape	206-PS	500	375	5	1,6
Poly-Shape	207-PS	563	375	5	1,6
Poly-Shape	208-PS	625	375	5	1,6
Poly-Shape	209-PS	688	375	5	1,6
Poly-Shape	210-PS	750	375	5	1,6
Poly-Shape	211-PS	300	600	8	1,6
Poly-Shape	212-PS	400	600	8	1,6
Poly-Shape	213-PS	500	600	8	1,6
Poly-Shape	214-PS	600	600	8	1,6
Poly-Shape	215-PS	700	600	8	1,6
Poly-Shape	216-PS	800	600	8	1,6
Poly-Shape	217-PS	900	600	8	1,6
Poly-Shape	218-PS	1000	600	8	1,6
Poly-Shape	219-PS	1100	600	8	1,6
Poly-Shape	220-PS	1200	600	8	1,6
Poly-Shape	221-PS	200	400	8	1,6
Poly-Shape	222-PS	267	400	8	1,6
Poly-Shape	223-PS	334	400	8	1,6
Poly-Shape	224-PS	400	400	8	1,6
Poly-Shape	225-PS	467	400	8	1,6
Poly-Shape	226-PS	534	400	8	1,6
Poly-Shape	227-PS	600	400	8	1,6
Poly-Shape	228-PS	667	400	8	1,6
Poly-Shape	229-PS	734	400	8	1,6
Poly-Shape	230-PS	800	400	8	1,6
Poly-Shape	231-PS	867	400	8	1,6

TABLE 2.5 – Jeux des paramètres DED utilisés chez Poly-Shape.

Entreprise	Référence	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)
AddUp	208-AU	977	586	7,8	2
AddUp	209-AU	1075	586	7,8	2
AddUp	219-AU	1719	938	12,5	2
AddUp	227-AU	939	625	12	2
AddUp	228-AU	1043	625	12	2
AddUp	229-AU	1147	625	12,5	2
AddUp	231-AU	1355	625	12,5	2

TABLE 2.6 – Jeux des paramètres DED utilisés chez AddUp.

### 2.3.2 ) Énergie volumique $E_V^*$

Les énergies  $E_V^*$  ont été calculées pour les paramètres de Poly-Shape (Tableau 2.7) :

Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )	Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )	Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )
201-PS	-	211-PS	-	221-PS	-
202-PS	-	212-PS	-	222-PS	-
203-PS	-	213-PS	60	223-PS	-
204-PS	68	214-PS	64	224-PS	-
205-PS	84	215-PS	68	225-PS	58
206-PS	88	216-PS	66	226-PS	62
207-PS	84	217-PS	71	227-PS	64
208-PS	79	218-PS	76	228-PS	68
209-PS	84	219-PS	79	229-PS	61
210-PS	87	220-PS	79	230-PS	65

TABLE 2.7 – Énergie volumique  $E_V^*$  mesurée sur des mono-cordons du superalliage PASC0-01 en fonction des jeux de paramètres DED.

Ces tendances ont été transférées aux paramètres de chez AddUp. Les valeurs de ces énergies sont discutées dans le Chapitre 3. D'une manière générale, les énergies évoluent de la façon suivante dans les séries des jeux de paramètres :

- $E_V^*(201) < E_V^*(202) < \dots < E_V^*(210)$  donc  $E_V^*(208) < E_V^*(209)$
- $E_V^*(211) < E_V^*(212) < \dots < E_V^*(220)$
- $E_V^*(221) < E_V^*(222) < \dots < E_V^*(231)$  donc  $E_V^*(228) < E_V^*(229) < E_V^*(231)$

Pour un même indice  $i$  allant de 1 à 10, l'énergie évolue de la façon suivante entre les séries des jeux de paramètres :

- $E_V^*(22i) < E_V^*(21i) < E_V^*(20i)$  donc  $E_V^*(229) < E_V^*(219) < E_V^*(209)$

Les paramètres les plus utilisés dans le manuscrit peuvent être classés par énergie comme-suit :

$$E_V^*(228) < E_V^*(229) < E_V^*(231) < E_V^*(219) < E_V^*(208) < E_V^*(209) < E_V^*(P1 - WP)$$

## 2.4 ) Préparation des échantillons

Après fabrication, chaque échantillon 3D - BU - brut de FA est découpé à l'aide d'une tronçonneuse LAMPAM Cut Lam 3.0. La découpe des BU à mi-longueur selon l'axe X et selon un plan YZ permet de caractériser les coeurs de ceux-ci et de s'affranchir des effets de bord (Figure 2.4).

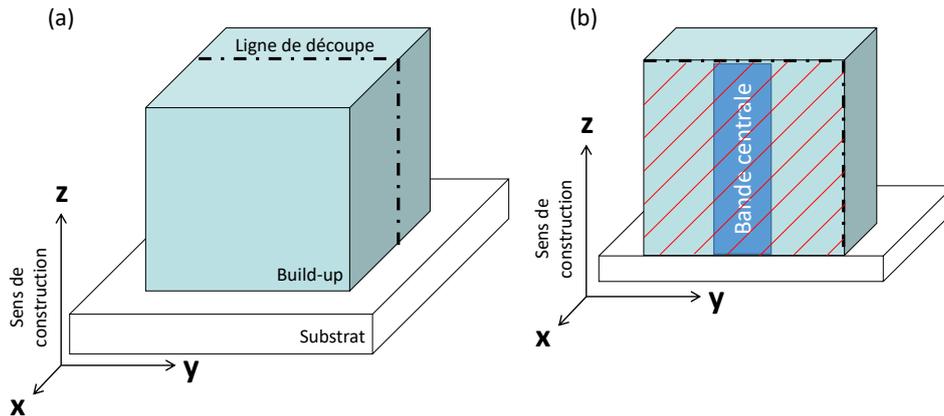


FIGURE 2.4 – Schéma de la découpe des surfaces observées dans les BU. (a) BU brut d’élaboration. (b) BU découpé. La face hachurée représente la face qui sera observée en microscopie optique. La bande centrale est la zone qui sera cartographiée en microscopie électronique à balayage.

La surface à observer (zone hachurée dans la Figure 2.4 (b)) est ensuite polie mécaniquement en diminuant progressivement la granulométrie de l’abrasif allant du papier SiC jusqu’à une solution diamantée de  $0,25\ \mu\text{m}$ . Cette préparation donne lieu à un état de surface poli miroir, suffisant pour permettre la caractérisation la microstructure en microscopie optique.

Dans le cas d’une caractérisation en microscopie électronique à balayage, la préparation de surface des échantillons se poursuit par un polissage vibrant de quelques heures dans une solution d’alumine de  $0,02\ \mu\text{m}$ . Cette dernière étape permet de supprimer l’écrouissage de surface induit par la découpe et le polissage mécanique, qui peut perturber la qualité des observations.

## 2.5 ) Microscopie optique

Après polissage, les échantillons sont caractérisés en microscopie optique avec un microscope OLYMPUS GX 71. Des mosaïques d’images ont été construites afin d’imager en haute résolution ( $1,38\ \mu\text{m}/\text{pixel}$ ) l’intégralité de la surface découpée des BU.

A partir de ces mosaïques d’images brutes, plusieurs grandeurs caractéristiques ont été quantifiées :

- Les images brutes (Figure 2.5 (a)) sont utilisées dans leur version binarisée suite à la création d’un *mask* sur le logiciel *ImageJ* (Figure 2.5 (b)). Cette image binarisée permet de mettre en évidence uniquement les particules ayant des circularités comprises entre 0,25 et 1,00, ce qui permet une quantification de la fraction surfacique de porosités.
- L’image binarisée des pores a ensuite été soustraite à l’image brute permettant d’obtenir un second *mask* comportant uniquement les fissures (Figure 2.5 (c)). Cette seconde image binarisée a permis de quantifier la fraction surfacique de fissures.
- A partir du *mask* des fissures, celles-ci ont été élargies grâce à un filtre gaussien puis squelettisées créant une troisième image binarisée où la largeur des fissures a été réduite à 1 pixel (Figure 2.5 (d)). L’aire de chaque squelette de fissures a ensuite pu être quantifiée, en se basant sur le fait que la squelettisation permet de ramener les fissures 2D en 1D : la mesure d’aire obtenue pour chaque fissure devient alors équivalente à la longueur de ladite fissure.

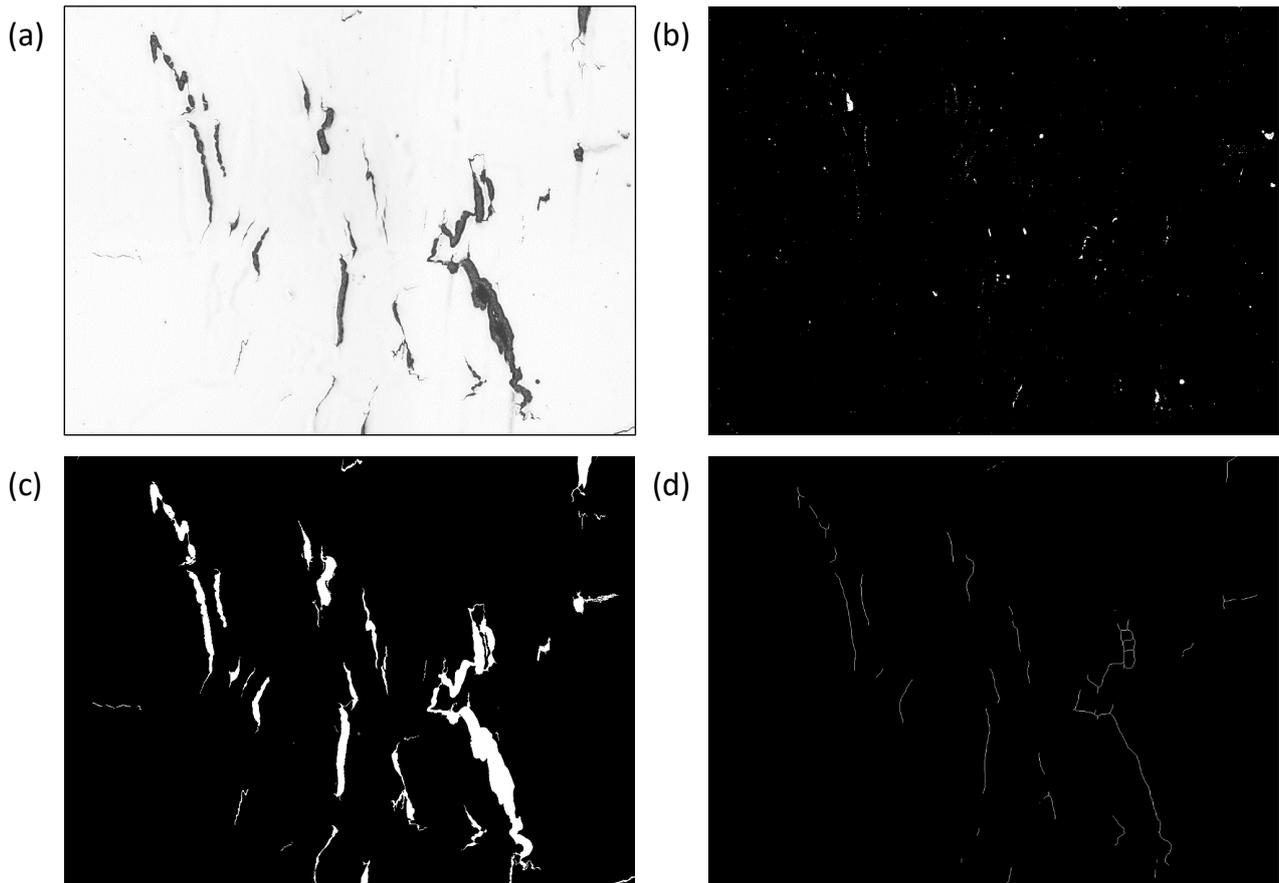


FIGURE 2.5 – Étapes du traitement d'image des macrographies optiques : (a) image optique brute non binarisée, (b) image binarisée des pores, (c) image binarisée des fissures et (d) image binarisée des fissures squelettisées.

## 2.6 ) Microscopie électronique à balayage

---

Une caractérisation fine de la microstructure peut être réalisée en Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Trois microscopes électroniques différents ont été utilisés dans ce travail : un Zeiss MERLIN FEG-SEM, un Tescan MIRA3 FEG-SEM et un Zeiss DSM982 Gemini. Différents types de caractérisation ont pu être obtenus :

- Des caractérisations classiques topographiques en mode de détection des électrons secondaires, SE (*Secondary Electron*) ainsi que des caractérisations classiques en contraste cristallin et chimique en mode de détection des électrons rétrodiffusés, BSE (*BackScattered Electrons*).
- Des caractérisations plus précises des différences d'orientation du réseau cristallin en utilisant la technique dite de *Rocking Beam*. Cette technique permet de reconstituer une carte des différences d'orientation des grains en superposant 3 images BSE associées chacune à un canal rouge, vert ou bleu (RVB) et ayant été acquises avec un angle d'inclinaison du faisceau incident différent de quelques degrés. Cette technique permet d'obtenir des cartes de grains grâce aux différences de contraste BSE de chaque orientation cristallographique. Les frontières des grains obtenues par cette technique sont les mêmes que celles obtenues par EBSD. Toutefois, le *Rocking Beam* ne permet pas d'obtenir les orientations cristallographiques. Cette technique est rapide et peu sensible à l'écaillage de surface.
- Des caractérisations des orientations cristallographiques en EBSD (*Electron BackScatter Dif-*

*fraction*). Ces caractérisations ont permis de mesurer :

- ★ Les figures de pôles inverses (*Inverse Pole Figure*, IPF) donnant l'orientation cristallographique de chaque pixel. Les figures de pôles directes (*Pole Figure*, PF) donnant la texture de la zone observée. Une valeur numérique pour le maximum de texture de la zone observée est calculée en utilisant 16 classes d'harmoniques gaussiennes de largeur de  $5^\circ$ .
- ★ Les joints de grains, leur nombre, leur longueur et leur désorientation. Cela a permis de séparer les caractéristiques des joints de grains fortement désorientés ayant une désorientation supérieure ou égale à  $20^\circ$  (HAGB, *High Angle Grain Boundary*), des joints de grains faiblement désorientés ayant une désorientation inférieure à  $20^\circ$  (LAGB, *Low Angle Grain Boundary*) et des joints de macles  $\Sigma 3$ . Des densités de joints de grains, HAGB ou LAGB, peuvent être calculées en sommant la longueur de tous les joints de grains d'une catégorie et en divisant cette somme par la surface du champ étudié.
- ★ Les désorientations entre les pixels d'un noyau (kernel) étendu jusqu'au  $n^{ième}$  voisin et appartenant à un même grain (*Kernel Average Misorientation*, KAM). Ces mesures KAM permettent d'estimer l'intensité des distorsions du réseau cristallin de façon locale et de ce fait d'estimer la densité de dislocations géométriquement nécessaires ( $\rho_{GND}$ ). La dimension du noyau lors des mesures de KAM a été fixée, après plusieurs essais, jusqu'au  $5^{ième}$  voisin.
- ★ Les désorientations de tous les pixels d'un grain par rapport à son orientation moyenne (*Grain Orientation Spread*, GOS). Ces mesures GOS permettent d'estimer les distorsions du réseau cristallin dans l'intégralité d'un même grain.
- Des caractérisations chimiques par EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ou WDS (*Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*). La technique EDS consiste en l'acquisition d'un spectrogramme entier pour un échantillon, alors que la technique WDS est utilisée localement pour séparer des pics rapprochés en EDS. C'est par exemple le cas des pics  $L\alpha$  du tungstène et du tantale et  $K\beta$  du nickel. La limite de détection est de l'ordre de 0,01 %m. en WDS contre 1 %m. en EDS [113]. Les mesures par EDS et WDS ont été calibrées préalablement avec des témoins purs, excepté pour l'aluminium et le titane où un témoin de  $Ti_3Al$  a été utilisé.

A partir des caractérisations BSE, les tailles des précipités  $\gamma'$  ont pu être mesurées ainsi que leur fraction surfacique. Ces mesures ont été faites *via* le logiciel de traitement d'images *ImageJ* en effectuant un seuillage grâce au contraste chimique BSE entre la matrice  $\gamma$  et la précipitation  $\gamma'$ . Le rayon des précipités est obtenu en considérant ceux-ci comme des sphères dans le volume. A partir des mesures BSE des aires de chaque précipité ( $A$ ), les rayons ( $r$ ) sont obtenus avec l'Équation 2.2.

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (2.2)$$

La différenciation entre les grains colonnaires et équiaxes a pu se faire à partir des données EBSD dans chaque coupe observée. Chaque grain des cartographies EBSD a été inscrit dans une ellipse, et le grand axe (H) et le petit axe (W) de cette ellipse ont été mesurés. Si le rapport H/W est supérieur au critère de circularité choisi - ici fixé à 3 - alors le grain est considéré comme colonnaire. Si ce rapport est inférieur au critère de circularité, alors le grain est considéré comme équiaxe. La valeur du critère de circularité a été obtenue en essayant différentes valeurs sur des microstructures issues de FA et en sélectionnant la meilleure description de celles-ci. La valeur de 3 choisie pour cette étude coïncide avec celles trouvées dans la littérature [105].

## 2.7 ) Microscopie électronique à transmission

Dans le cadre d'une caractérisation très fine de la microstructure, il est nécessaire d'utiliser la microscopie électronique en transmission. L'obtention d'échantillons pour cette caractérisation a été effectuée de deux manières : 1) en passant par l'électropolissage de disques fins de 3 mm de diamètre *via* une solution de 5% d'acide perchlorique et de 95% de méthanol à  $-30^{\circ}\text{C}$  sous une tension comprise entre 10 et 20 V, ou 2) par l'extraction *via* une excavation FIB (*Focused Ion Beam*) d'une zone d'un échantillon poli sur un système HELIOS 660. Dans cette thèse, plusieurs Microscopes Électronique à Transmission (MET) ont été employés à 200 kV : un Zeiss Libra 200 FE à l'ONERA et un JEOL 2100F au SIMAP. Ces MET ont permis d'obtenir différents types de caractérisations :

- Des caractérisations classiques du contraste cristallin issues des électrons transmis sans interaction (*Bright Field*, STEM-BF) ou des électrons diffractés (*Dark Field*, STEM-DF).
- Des caractérisations classiques du contraste chimique *via* les électrons diffusés aux grands angles par les noyaux d'atomes (*High Angle Annular Dark Field*, STEM-HAADF).
- Des caractérisations fines du contraste chimique par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) plutôt adaptée aux éléments lourds ou par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS) plutôt adaptée aux éléments légers.
- Des cartographies d'orientation cristallines automatisées (*Automated Crystal Orientation Mapping*, ACOM) avec un pas de 5 nm et en utilisant le logiciel *ASTAR<sup>TM</sup>* produit par NanoMegas [114, 115]. Cet outil simule l'intégralité des clichés de diffraction des phases implémentées dans une base de données et les compare avec ceux acquis sur le MET en chaque pixel de la zone d'intérêt. La Figure 2.6 présente un exemple de comparaison entre les clichés de diffraction acquis (en noir, Figure 2.6 (c)) et simulés (en bleu pour la phase  $\text{Ti}_2\text{SC}$ , Figure 2.6 (c)). Ces analyses *ASTAR<sup>TM</sup>* ont toujours été couplées avec des analyses chimiques par EDS (Figure 2.6 (b)).

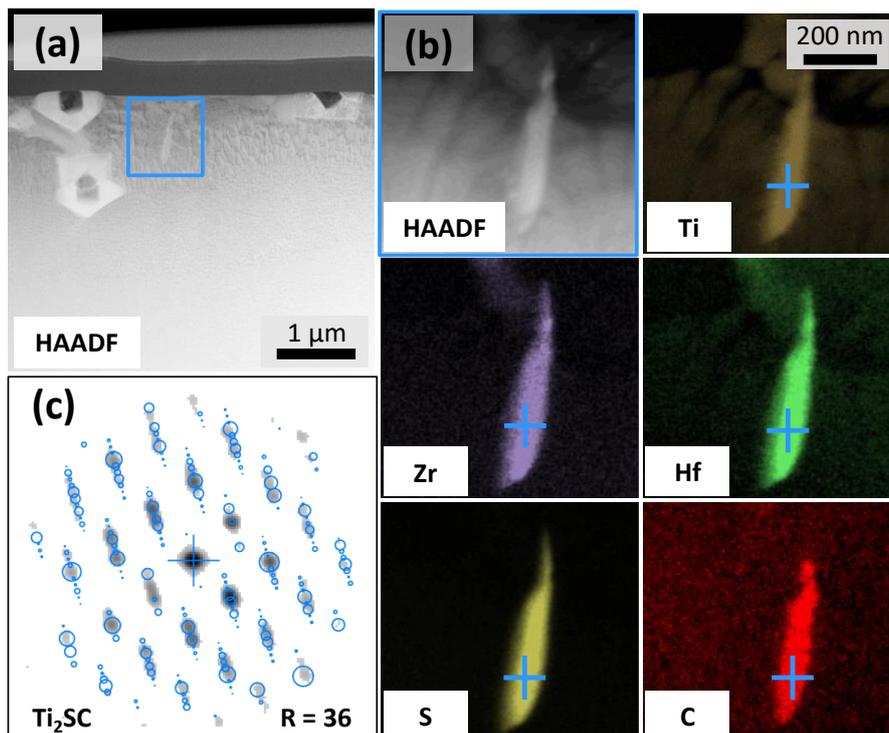


FIGURE 2.6 – Identifications d'un carbosulfure par couplage *ASTAR<sup>TM</sup>*/EDS.

Pendant l'acquisition des clichés de diffraction, un angle de précession de  $1,2^\circ$  a été appliqué [115]. La bonne corrélation entre les clichés de diffraction acquis et simulés est évaluée en chaque pixel *via* un indice  $I$  dépendant de la taille des taches de diffraction et de leur intensité. L'indice de corrélation  $I$  permet de calculer l'indice de fiabilité de phase  $R$  de chaque phase candidate (Équation 2.3 où  $I_1$  et  $I_2$  sont les indices de corrélation des deux meilleures solutions pour la reconnaissance de phase). Une fiabilité de phase  $R$  supérieure à 15 est généralement considérée comme suffisante pour s'assurer que la phase reconnue par  $ASTAR^{TM}$  est de loin la meilleure solution parmi toutes les phases implémentées dans la base de données [115].

$$R = 100 \times (1 - I_1 - I_2) \quad (2.3)$$

## 2.8 ) Diffraction des rayons X

Lors de ce travail de thèse, la technique de diffraction des rayons X a été utilisée avec une source cuivre ( $E=8,05$  keV ou  $\lambda = 0,154$  nm) sans monochromateur (pour ne pas diminuer l'intensité des pics) à 45 kV et 40 mA, avec une fente  $1/4^\circ$ , un pas d'acquisition de  $0,0167^\circ$  et le logiciel EMPYREAN 7. Ces analyses DRX ont servi deux objectifs :

- L'identification de phases à partir des pics de l'acquisition d'un diffractogramme et de la corrélation avec une base de données issue de l'*International Centre for Diffraction Data*.
- L'obtention de l'écart paramétrique  $\delta$ , aussi appelé *misfit*, entre la maille de la matrice  $\gamma$  et la précipitation  $\gamma'$  (Équation 1.2). Cela a été calculé de différentes façons à partir des pics des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  :
  - ★ Avec la méthode d'affinement de Rietveld en utilisant l'approche de Pawley avec les fonctions de pseudo-Voigt. Cela consiste à obtenir les distances inter-planaires ( $d$ ) en déconvoluant les différents pics des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  avec des fonctions de pseudo-Voigt. Cette déconvolution permet d'obtenir, pour chaque pic, les différents indices du plan réticulaire ( $h$ ,  $k$  et  $l$ ) ainsi que le paramètre de maille ( $a$ ) de la phase ou des phases correspondant au pic (Équation 2.4).

$$\left( \frac{1}{d_{hkl}} \right)^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.4)$$

Avec cette méthode, un ajustement des paramètres de maille des phases  $\gamma$  ( $a_\gamma$ ) et  $\gamma'$  ( $a_{\gamma'}$ ) est réalisé uniquement sur certains pics choisis du diffractogramme.

- ★ Avec la méthode de Nelson-Riley [116]. Cette méthode suit la même démarche que précédemment sauf que celle-ci est appliquée à tous les pics de diffraction d'une phase dans le diffractogramme. Pour chaque pic à un angle de diffraction  $\theta$  donné, les paramètres de maille  $a(\theta)$  sont obtenus grâce à l'Équation 2.4. Une régression linéaire sur tous les pics d'une phase est ensuite effectuée en utilisant la formule de Nelson-Riley afin d'obtenir le paramètre de maille  $a_0 = a(\theta = 90^\circ)$  (Équation 2.5 où  $K$  est une constante). Plus  $\theta$  se rapproche de  $90^\circ$ , moins la mesure est dépendante du diffractomètre. Cela permet ensuite de calculer le *misfit*  $\delta$  entre les paramètres de maille des phases  $\gamma$  ( $a_\gamma$ ) et  $\gamma'$  ( $a_{\gamma'}$ ) en prenant en compte tous les pics.

$$\frac{\Delta a(\theta)}{a_0} = \frac{a(\theta) - a_0}{a_0} = K \times \left( \frac{\cos^2(\theta)}{\sin(\theta)} + \frac{\cos^2(\theta)}{\theta} \right) \quad (2.5)$$

- ★ Avec la méthode d'affinement de Rietveld en utilisant l'approche des paramètres fondamentaux de Pawley. Cela consiste à réaliser un ajustement de l'intégralité du diffractogramme

à partir de différentes valeurs pour les paramètres de maille des phases  $\gamma$  ( $a_\gamma$ ) et  $\gamma'$  ( $a_{\gamma'}$ ).

Il faut cependant relever que la source utilisée n'est pas adéquate pour les superalliages à base de cobalt. En effet, la source cuivre et sa raie  $K\beta$  induisent de la fluorescence X dans l'échantillon en base cobalt, ce qui détériore le diffractogramme.

## 2.9 ) Analyse thermique différentielle

---

Des Analyses Thermiques Différentielles (ATD) ont été conduites sur les échantillons des alliages PASCo ayant subi des modifications chimiques afin de mesurer les températures de changement de phases. Les températures caractéristiques de changement de phase des alliages PASCo sont rappelées dans le Tableau 2.2.

Ces analyses ont été conduites sur un appareil SETARAM (SETSYS Evolution 16/18) dans des creusets en alumine  $Al_2O_3$  sous balayage dynamique d'argon (50 ml/min) avec différentes vitesses de refroidissement et de chauffe en fonction des besoins. Les analyses ATD classiques ont été menées avec des vitesses 10°C/min suivant le cycle thermique suivant :

- Chauffage depuis la température ambiante jusqu'à 900°C ;
- Maintien de 72 heures à 900°C afin de s'assurer de la précipitation et de la croissance des précipités  $\gamma'$  ;
- Refroidissement jusqu'à 600°C ;
- Chauffage jusqu'à 1500°C ;
- Refroidissement de 1500°C jusqu'à la température ambiante.

Des analyses complémentaires ont été menées avec des vitesses de chauffe et de refroidissement similaires de 1°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min et 30°C/min. Cela permet de mesurer les évolutions des températures de liquidus et de solidus en fonction des vitesses et d'estimer les potentielles variations de ces grandeurs en FA. Le cycle suivant a été réalisé avec la vitesse  $X_i$  avec les  $X_i$  appartenant à  $X=[1, 5, 10, 20, 30]$  °C/min :

- Début du cycle, l'indice  $i$  est initialisé à  $i=0$  ;
- Tant que  $i$  est inférieur à la longueur de la liste  $X$  :
  - ★ Chauffage à 10°C/min de la température ambiante à 620°C ;
  - ★ Chauffage à  $X_i$ °C/min de 620°C à 1520°C ;
  - ★ Maintien à 1520°C pendant quelques minutes afin de s'assurer de la fusion totale de l'alliage
  - ★ Refroidissement à  $X_i$ °C/min de 1520°C à 620°C ;
  - ★ Incrémentation de l'indice  $i$  et passage à la vitesse  $X_{i+1}$ °C/min.

## 2.10 ) Essais mécaniques

---

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs types d'essais mécaniques ont été réalisés sur les alliages PASCo. Ces essais ont pour but de comparer les alliages entre eux dans plusieurs états métallurgiques, que cela soit dans un état brut de FA ou après des traitements thermiques.

### 2.10.1 ) Indentation Vickers

---

Des essais d'indentation Vickers ont été conduits afin de mesurer la dureté des alliages. Ces essais de micro-dureté ont été réalisés sur un indenteur Buehler OmniMet MHT par le biais d'empreintes carrées, sous différentes charges ( $F$ ) allant de 50 gf à 1 kgf avec un angle de 136° de pénétration.

La dureté ( $HV$ ) a été calculée à partir de la moyenne  $d$  des diagonales de l’empreinte ( $d_1$  et  $d_2$ ) via l’Équation 2.6.

$$HV = 0,189 \times \frac{F}{d \times d} \quad (2.6)$$

Afin d’estimer les hétérogénéités de durcissement dans les BU élaborés par DED, des cartes de dureté ont été obtenues sur les échantillons bruts de FA. Ces cartes ont été réalisées sur une coupe centrale selon l’axe de fabrication des BU. 500 mesures ont été indentées par échantillon, ce qui représente 25 colonnes de 20 points. Les colonnes sont espacées de 0,96 mm et les lignes sont espacées de 0,5 mm. Celles-ci ont tout d’abord été effectuées à 1 kg force (Figure 2.7 (a)) puis à 50 gf (Figure 2.7 (b)).

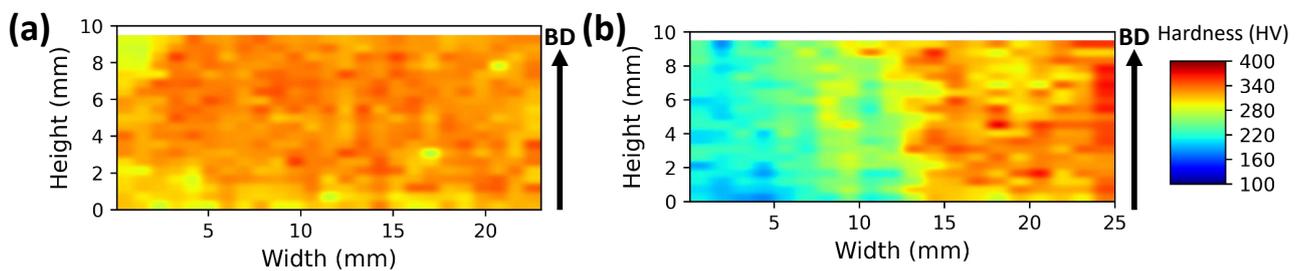


FIGURE 2.7 – Cartes de dureté à (a) 1 kgf et (b) 50 gf d’un échantillon de PASC0-02 dans l’état brut de FA (Poly-Shape, paramétrie P2-WP). La hauteur est selon le sens de fabrication avec 0 mm la position du substrat. La largeur croît de l’extérieur vers le centre de l’échantillon avec 0 mm la face externe des BU et 25 mm le centre de ceux-ci.

Dans ces cartes, on peut observer des différences dues à la charge appliquée lors des indentations Vickers. Ces différences sont notamment visibles sur les bords extérieurs de l’échantillon où la valeur de dureté mesurée diminue dans le cas de la campagne de mesure sous une charge de 50 gf. Petrik a déjà observé des variations de dureté pour une même zone et un même matériau sous l’effet de la charge [117]. Cependant, dans les cartes obtenues, la dureté n’évolue pas de manière uniforme dans l’intégralité de la coupe avec les variations de charges. L’explication semble venir de la sensibilité de la microstructure à la taille des indentations et non à la charge en elle-même. Pour une dureté de 350 HV, les diagonales de l’empreinte sont de l’ordre de 73  $\mu\text{m}$  à 1 kgf et de seulement 16  $\mu\text{m}$  à 50 gf. La cartographie à 50 gf semble donc rendre compte de la microstructure à une échelle proche de celle des dendrites, contrairement à celle à 1 kgf qui lisse la microstructure à l’échelle du grain. Une charge de 50 gf sera donc appliquée lors de la réalisation des cartes de duretés.

### 2.10.2 ) Essais de fluage

Des essais mécaniques à haute température ont également été menés en fluage. Les ébauches, dans lesquelles les éprouvettes ont été usinées, sont issues de la voie métallurgie des poudres conventionnelle avec des poudres de granulométrie différente en fonction des alliages. Des poudres présentant une granulométrie inférieure à 53  $\mu\text{m}$  ont été utilisées pour les alliages PASC0-01, et des poudres caractérisées par une granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$  ont servi à l’élaboration des éprouvettes de son dérivé, PASC0-01 modifié. Le reste des ébauches des autres alliages est issue de poudres présentant une granulométrie comprise entre 125 et 160  $\mu\text{m}$ . Les ébauches ont toutes subi un dégainage mécanique avant d’être traitées thermiquement. Un traitement d’homogénéisation à une température supersolvus a été réalisé à 1200°C pour les alliages PASC0-01 et ses dérivés, et à une température de 1100°C

pour les autres alliages. Ce traitement d'homogénéisation a consisté en un palier de maintien à haute température pendant 1 heure suivi d'une trempe à l'eau glacée. La température a volontairement été modifiée entre les deux types d'alliages ayant des granulométries différentes, l'abaissement de 100°C lors de l'utilisation de la granulométrie de poudres plus importante devant permettre de limiter la croissance des pores occlus. Des traitements de vieillissement ont ensuite été appliqués à toutes les ébauches afin d'optimiser le durcissement structural [112]. Le premier palier de revenu est un traitement à 850°C pendant 24 heures suivi d'une trempe à l'eau glacée. Le second revenu consiste en un traitement à 700°C pendant 24 heures suivi d'une trempe à l'eau glacée. A la suite de ces traitements, des éprouvettes ont été usinées dans les ébauches par la société MECA-DEC suivant le plan en Figure 2.8.

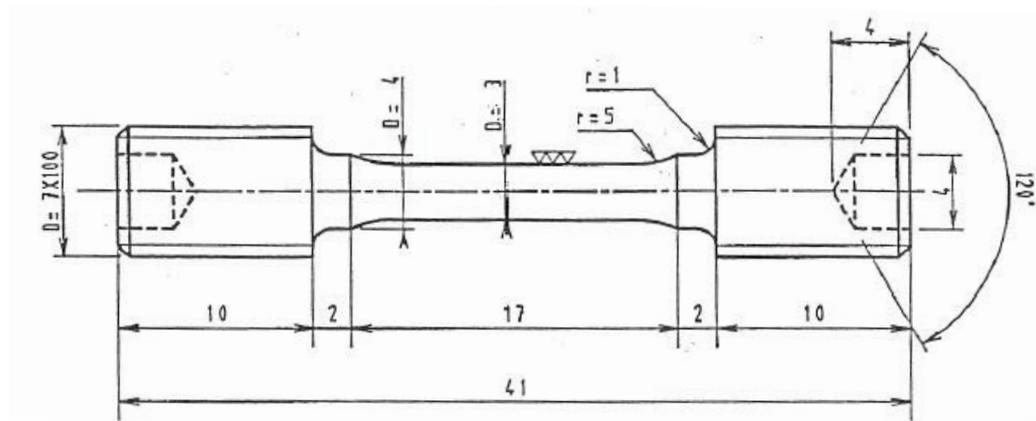


FIGURE 2.8 – Plan des éprouvettes de fluage.

Plusieurs conditions de fluage ont été retenues pour être testées en température à l'air : 850°C sous 200 MPa, 750°C sous 400 MPa et 750°C sous 500 MPa. Tous les essais ont été conduits jusqu'à rupture.

## 2.11 ) Thermo-Calc

Le logiciel *Thermo-Calc* a été utilisé dans cette thèse afin de simuler différents états métallurgiques. La base de données TCNI8 a été utilisée pour les simulations. Cette base, dédiée aux superalliages à base de nickel, permet également de prendre en compte la précipitation de la phase  $\gamma'$   $Co_3(Al, W)$ . De nombreux articles utilisent cette base de données pour des superalliages à base de cobalt ( $\gamma/\gamma'$  (TCNI5 [118], TCNI8 [119-121], TTNI8 [57], TCNI9 [74, 122])). La majorité des éléments nécessaires pour décrire l'alliage sont disponibles dans la base TCNI8, hormis le soufre qui n'a été implémenté que dans la version suivante de la base de données (TCNI9). Plusieurs options ont été utilisées :

- L'option *Property Diagramm* pour modéliser les diagrammes à l'équilibre thermodynamique. Cela permet notamment d'obtenir l'évolution de la fraction de chaque phase à l'équilibre ainsi que sa composition en fonction de la température. Pour cette option dans le cadre de ce travail, la taille du système est fixée à 1 mole et la pression à 1 bar. Cette option de Thermo-Calc est utilisée dans le cadre de plusieurs études concernant les superalliages à base de cobalt [118, 119, 121].
- L'option *Scheil solidification path* pour modéliser la précipitation des différentes phases lors de la solidification et leurs évolutions chimiques. Dans cette option, une diffusion infinie à l'état liquide (mélange parfait dans le liquide) et aucune diffusion à l'état solide (absence de rétrodiffusion du soluté en phase solide) sont supposées. Pour cette option dans le cadre de ce travail, la taille

du système est fixée à 1 mole et la température initiale est fixée à au moins 200°C au-dessus de la température de liquidus estimée pour l’alliage simulé. Cette option est elle aussi utilisée dans plusieurs études sur les superalliages à base de cobalt [57, 74, 118, 120, 122].

- Le module de diffusion DICTRA et la base de données cinétiques MOBNI5 pour calculer des coefficients de diffusion. Les lois d’Arrhenius des coefficients de diffusion de chaque élément ont été déterminées en fonction de la température dans les alliages PASCo. Ces lois ont été obtenues en fonction de la température en isolant les paramètres du coefficient de diffusion à l’origine  $D_0$  et l’énergie d’activation  $E_a$  à partir de régressions linéaires entre les coefficients de diffusion  $D$ , la température  $T$  et la constante des gaz parfaits  $R$  selon l’Équation 2.7.

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.7)$$

Malgré la prise en compte de la précipitation  $(Co, Ni)_3(Al, W)$  dans *Thermo-Calc*, ces simulations peuvent s’avérer imprécises du fait du manque de données sur les superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$ . Ces simulations doivent donc être considérées uniquement de façon qualitative et à titre informatif. Elles servent uniquement à donner des tendances [49, 118].

## 2.12 ) ZeBuLon

Des simulations thermiques ont été réalisées lors de cette thèse afin de simuler les champs de température au cours de l’élaboration des échantillons en 3D (BU). Ces simulations ont été effectuées sur la suite d’éléments finis *Z-set* développée conjointement entre le Centre des Matériaux Mines ParisTech et l’ONERA [123]. Le *plugin* nommé *FABADD* développé au cours de la thèse d’Anis Doghri a été modifié puis utilisé [113]. Ce code repose sur la résolution de l’équation de la chaleur, où  $\rho$  est la masse volumique,  $c_p$  est la capacité thermique massique,  $T$  est la température,  $t$  est le temps,  $\nabla$  est l’opérateur nabla, et  $\lambda$  est la conductivité thermique (Équation 2.8).

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\lambda \nabla T) = 0 \quad (2.8)$$

Les conditions limites sont les suivantes : sur la face supérieure, un flux surfacique est introduit, permettant la modélisation d’une source de chaleur sous la forme d’un laser de type *top hat*, tel qu’utilisé en DED ; des pertes de chaleur par rayonnement et convection sont appliquées sur toutes les faces extérieures.

Le substrat est en acier 316L et le dépôt en superalliage à base cobalt. Leurs données de conductivité et de capacité thermique ont été calculées à partir de mesures de diffusivité thermique ou sont issues de la littérature [119, 124]. Les dimensions du substrat ont volontairement été agrandies afin de garantir son effet de puits thermique.

A  $t = 0$  s, la température en chaque noeud du maillage est fixée à 20°C. Au fur et à mesure de l’élaboration par FA et du déplacement du laser implémenté *via* la stratégie de lasage, les éléments du BU sont activés. Deux conditions doivent être remplies pour activer un élément : la hauteur sous la source de chaleur doit dépasser 4 éléments et la largeur doit dépasser 5 éléments. Un fois un élément activé, sa température est fixée à 1430°C (légèrement au-dessus du liquidus de PASCo-01).

Lors de la simulation, plusieurs hypothèses sont appliquées. Les chaleurs latentes de précipitation et de dissolution sont négligées, toute comme la chaleur latente de fusion [113].

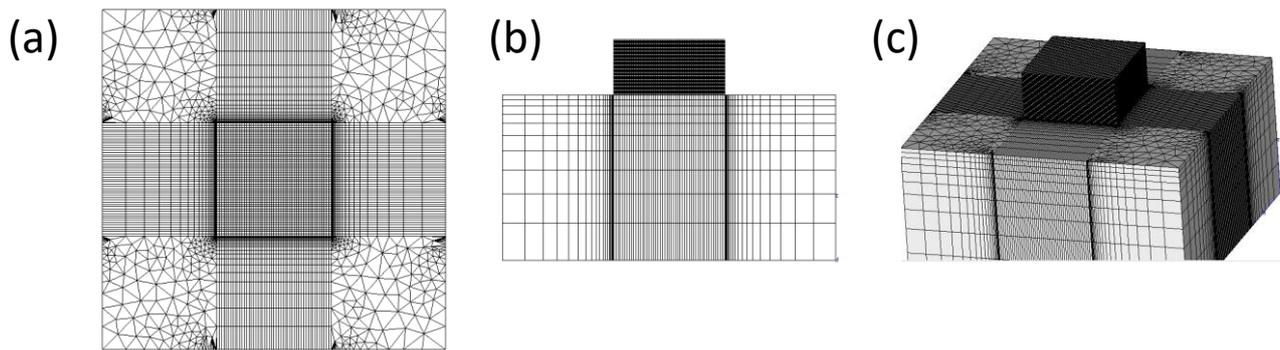


FIGURE 2.9 – Maillage du BU et du substrat en vue (a) du dessus, (b) de face et (c) de biais. Le substrat est la partie inférieure de  $6 \times 6 \times 3 \text{ cm}^3$ . Le BU est la partie supérieure de  $2 \times 2 \times 1 \text{ cm}^3$

## Conclusion du chapitre 2

---

Lors de ce travail de thèse, de nombreuses techniques ont été utilisées en fonction des besoins. Ces techniques ont permis de fixer des protocoles d'élaboration, de caractérisations ou de simulations précis permettant une bonne reproductibilité et une bonne rigueur dans l'obtention des résultats.

---

# ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES SUPERALLIAGES À BASE DE COBALT PAR FABRICATION ADDITIVE.

---

## Sommaire du chapitre

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>60</b>
<b>3.1 Liens entre paramètres DED et microstructures brutes de FA</b> . . . . .	<b>60</b>
3.1.1 Effet des paramètres de premier ordre : puissance, vitesse, débit matière . . . . .	60
3.1.2 Influence de la machine de fabrication additive . . . . .	71
3.1.3 Effet du recouvrement . . . . .	75
<b>3.2 Effet de l'élaboration DED sur les ségrégations et précipitations</b> . . . . .	<b>76</b>
3.2.1 Ségrégations en éléments majeurs et conséquences sur la précipitation durcissante	77
3.2.2 Ségrégation en éléments mineurs et précipitation interdendritique dans l'alliage PASCo-01 . . . . .	81
3.2.3 Ségrégation en éléments mineurs et précipitation interdendritique dans les al- liages PASCo-02 et PASCo-03 . . . . .	87
<b>3.3 Effet des traitements thermiques post-FA sur la microstructure</b> . . . . .	<b>90</b>
3.3.1 Évolution de la structure granulaire avec différents traitements thermiques . . .	91
3.3.2 Évolution de la phase durcissante et de la précipitation interdendritique avec différents traitements thermiques . . . . .	98
<b>Conclusion du chapitre 3</b> . . . . .	<b>105</b>

---

## Introduction

---

---

Jusqu'à récemment, un seul article mentionnait l'utilisation de la métallurgie des poudres conventionnelle pour l'étude d'un superalliage à base de cobalt biphasée  $\gamma/\gamma'$  [111]. A la suite de celui-ci, les alliages étudiés dans le cadre de cette thèse, les alliages PASCo, ont fait l'objet d'élaborations par la voie coulée ou métallurgie des poudres dans le cadre d'études internes ONERA [112]. Cependant, au commencement de ce travail de thèse, aucune étude n'avait été publiée sur l'élaboration par fabrication additive de superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$ . Au cours des trois années de thèse, d'autres équipes se sont mises à étudier ces alliages élaborés par L-PBF ou E-PBF [49, 58-60]. Au moment de l'écriture de ces lignes, aucun article n'a été publié sur la FA par DED de ces alliages.

Du fait du manque de données sur la FA des superalliages à base de cobalt, les paramètres machine utilisés ont d'abord été ceux issus d'articles portant sur des superalliages à base de cobalt durcis par des solutions solides ou des carbures, voire sur des superalliages à base de nickel  $\gamma/\gamma'$ .

Ce premier chapitre de résultats porte sur les effets du procédé DED sur la structure granulaire<sup>1</sup>, la structure dendritique ou sur la précipitation. Les conséquences de traitements thermiques post-FA sur ces microstructures brutes d'élaboration sont aussi étudiées.

### 3.1 ) Liens entre paramètres DED et microstructures brutes de FA

---

---

En FA par DED, différents paramètres procédé doivent être ajustés pour obtenir une paramétrie optimale permettant l'élaboration d'un échantillon 3D (BU pour Build-Up) sans défaut. Comme décrit dans le chapitre précédent, la démarche de sélection d'une paramétrie optimale passe par l'élaboration de cordons 1D, puis de patches 2D et enfin de BU 3D. Au fur et à mesure de ces étapes, plusieurs paramètres sont testés : puissance laser, vitesse d'avance du laser, débit de projection des poudres, ... Ces paramètres de premier ordre ont un effet direct sur les échantillons élaborés.

#### 3.1.1 ) Effet des paramètres de premier ordre : puissance, vitesse, débit matière

---

##### 3.1.1.1 ) Premières paramétries

L'objectif de ces premières élaborations est de définir une cartographie des paramètres procédé permettant d'obtenir des échantillons en DED pour ces nouveaux superalliages à base de cobalt présentant le minimum de défauts.

##### Mono-cordons

Afin d'appréhender l'effet de la puissance du laser et de sa vitesse d'avance sur la morphologie des cordons, une première campagne d'élaboration a été entreprise sur les alliages PASCo-01 et PASCo-02. Le débit matière a été fixé à 12 g/min et la taille de spot à 3 mm. Une large gamme de puissances et de vitesses a été balayée. Les puissances ont été balayées de 1200 W à 2000 W par incrément de 100 W et les vitesses de 600 mm/min à 1200 mm/min par incrément de 100 mm/min. Ces jeux de paramètres sont développés en annexe.

La Figure 3.1 montre les premières caractérisations obtenues suite à cette campagne d'élaboration : un effet marqué à la fois de la puissance du laser mais également de sa vitesse d'avance peut être constaté sur la morphologie des mono-cordons.

---

1. Dans le manuscrit, structure granulaire fait référence à la structure cristallographique des grains et non aux grains des poudres.

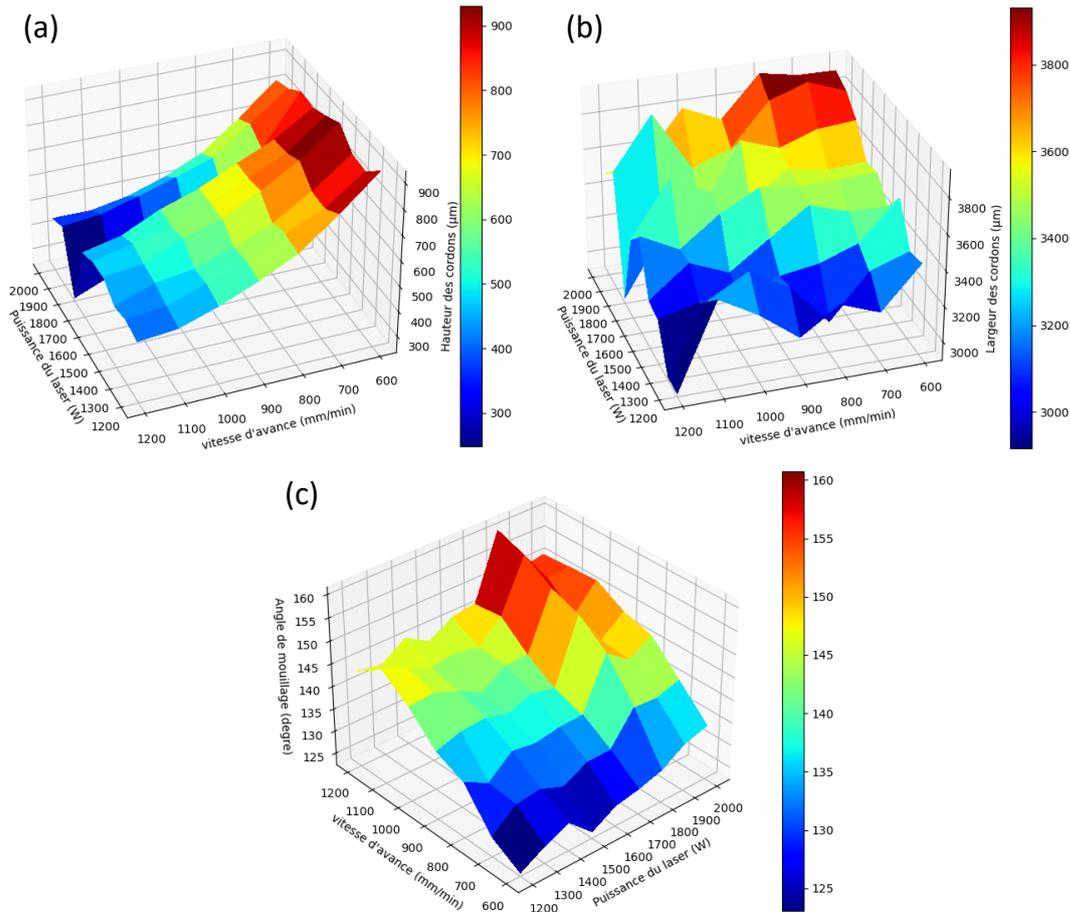


FIGURE 3.1 – Effet de la puissance et de la vitesse d’avance du laser sur (a) la hauteur, (b) la largeur et (c) l’angle de mouillage des mono-cordons dans l’alliage PASCo-01.

Un lien clair peut être établi entre la hauteur des cordons et la vitesse d’avance du laser. A débit constant, une vitesse d’avance élevée mène à une faible masse linéique de poudres alors qu’une vitesse faible permet d’accumuler plus de grains de poudre en un endroit, ce qui mène à une augmentation de la hauteur des cordons. De même, la puissance est corrélée à la hauteur et à l’angle de mouillage des cordons. Une puissance élevée et une forte vitesse provoquent un étalement des poudres fondues sur le substrat, diminuant la hauteur des cordons et augmentant l’angle de mouillage. A l’inverse, à faible puissance et faible vitesse, les poudres fondues auront tendance à rester agglomérées formant des cordons de hauteur élevée et d’angle de mouillage faible. Seuls les résultats sur les cordons de PASCo-01 sont présentés mais des observations similaires ont été réalisées sur l’alliage PASCo-02 qui présente les mêmes tendances générales. Ces tendances sont résumées dans le Tableau 3.1 :

	Puissance ↗	Puissance ↘
Vitesse ↗	Hauteur déposée ↘ Angle de mouillage ↗	Hauteur déposée ↘ Largeur déposée ↘
Vitesse ↘	Hauteur déposée ↗ Largeur déposée ↗	Hauteur déposée ↗ Angle de mouillage ↘

TABLE 3.1 – Tendances d’évolution de la morphologie des cordons en fonction de la puissance et la vitesse laser.

### Patches

A partir de ces différents jeux de paramètres testés sur les mono-cordons, des patches ont été élaborés avec un taux de recouvrement de 50 %. A partir des analyses sur différents patches, les paramètres donnant les meilleures caractéristiques, d'après le chapitre précédent, ont été transposés afin d'élaborer trois BU de  $4 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3$ . Dans la suite des développements, l'étape des patches 2D a été supprimée.

### Build-Ups

A la suite des patches, les premiers BU des alliages PASCo ont été élaborés. Les deux premiers ont été réalisés avec l'alliage PASCo-01 (2000 W, 900 mm/min), avec et sans préchauffage, et le troisième avec l'alliage PASCo-02 (1900 W, 1000 mm/min). Le préchauffage utilisé par Poly-Shape lors de l'élaboration du second BU de PASCo-01 est un préchauffage du substrat au chalumeau jusqu'à une température de 450°C. Ce type de préchauffage n'est pas très précis et sera abandonné en raison d'une mauvaise reproductibilité des échantillons ainsi élaborés. Les paramètres procédé des BU sont résumés dans le Tableau 3.2.

Référence des jeux de paramètres	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Préchauffage
P1-WP	2000	900	12	-
P1-P	2000	900	12	450°C
P2-WP	1900	1000	12	-

TABLE 3.2 – Jeux des paramètres DED utilisés chez Poly-Shape sur les premières élaborations des BU des superalliages PASCo-01 (P1) et PASCo-02 (P2).

Suite à l'élaboration de ces premiers BU, la caractérisation microstructurale a pu être menée. La Figure 3.2 montre une microstructure caractéristique des premiers BU des alliages PASCo issue de l'élaboration DED. Elle présente des spécificités comme une forte texture avec une large prédominance des directions cristallographiques  $\langle 001 \rangle$  selon le sens de fabrication (*Building direction* ou BD). Cela est visible à travers la dominante rouge de la figure de pôles inverses (IPF) et la répartition des densités d'orientation selon la direction de fabrication (RD) sur la figure de pôles des directions  $\langle 001 \rangle$ . A cela s'ajoute de gros grains colonnaires croissant par épitaxie à travers les différentes couches déposées.

Ces microstructures caractéristiques peuvent s'expliquer par le cycle thermique spécifique de la FA. Lors de la solidification du bain de fusion après le dépôt des poudres fondues, le métal liquide va se solidifier au contact du substrat ou de la couche précédente. Les grains vont commencer par croître dans des directions aléatoires. Cependant au cours de la solidification, une croissance compétitive entre les différents grains va s'instaurer dans le bain de fusion. La progression du front de solidification est dépendante du gradient thermique : les grains ayant des directions cristallographiques favorisant une croissance orientées selon le gradient thermique vont s'imposer dans la microstructure solidifiée. Dans les mailles cristallographiques de structure cubique à faces centrées (CFC), les directions de croissance favorisées sont les directions  $\langle 001 \rangle$  [25], ce qui est effectivement observé dans les alliages étudiés. On peut de plus noter que dans les premières microstructures élaborées par DED, la croissance épitaxiale est largement favorisée. Cela est dû au jeu de paramètres utilisé promouvant une forte énergie et, par la même occasion, une dilution large des couches précédentes au moment du dépôt de chaque nouvelle couche. La zone diluée va se solidifier en premier selon la direction du gradient thermique à partir des grains non refondus en dessous et ayant les directions de croissance les plus rapides. La couche

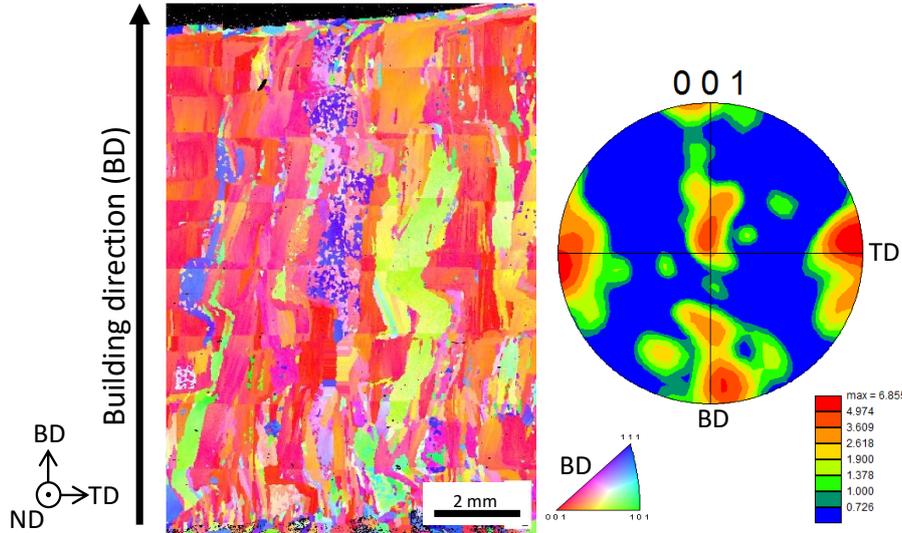


FIGURE 3.2 – Effet de l’élaboration par FA sur la figure de pôles inverses et figure de pôles de PASCo-02 (paramétrie P2-WP, 1900 W, 1000 mm/min, 12 g/min) (MEB-EBSD).

nouvellement déposée va ensuite se solidifier en épitaxie avec la zone diluée resolidifiée en conservant la direction de croissance rapide adoptée par cette zone selon le gradient thermique. Cela donne lieu à l’obtention d’une microstructure colonnaire et très texturée comme observée en Figure 3.2.

Lors de ces toutes premières élaborations, il apparaît que les BU ont été élaborés avec des puissances de fabrication et des vitesses de dépôt très élevées comparées à celles retrouvées dans la littérature [24]. Cela a pour conséquence de mener aux microstructures détaillées ci-dessus et à l’apparition de longues et larges fissures dans le matériau.

Dans l’optique de réduire la fissuration, la première solution envisagée a été de modifier les paramètres procédé pour jouer sur la taille des grains et la texture des microstructures brutes de FA. L’intensité des paramètres machine et l’énergie volumique ont été réduites. Cette stratégie a en effet déjà montré des effets positifs sur des superalliages non-soudables à base de nickel [24].

### 3.1.1.2 ) Sélection des jeux de paramètres

Les campagnes d’élaboration suivantes ont été conduites avec des jeux de paramètres modifiés en termes de puissance  $P$ , de vitesse  $v$  mais également de débit de poudre  $d$ , comme précisé dans la (Tableau 3.3). Une buse de précision ayant une taille de spot ( $\phi$ ) réduite à 1,6 mm a été utilisée.

Ces paramètres ont été choisis de sorte que plusieurs jeux de paramètres soient identiques en termes d’énergie volumique ou spécifique ou ayant la même masse linéique projetée (Tableau 3.3). Les jeux de paramètres sont séparés en 3 groupes, le groupe 1 numéroté de 201 à 210, le groupe 2 de 211 à 220 et le groupe 3 de 221 à 230 :

- L’énergie linéique ( $E_L = P/v$ ) en J/mm est la même entre les groupes 1, 2 et 3 à position identique dans le groupe. Par exemple, les paramétries 209, 219 et 229 ont la même énergie linéique. Il en est de même pour l’énergie surfacique ( $E_S = P/(v \times \phi)$ ) en J/mm<sup>2</sup> ou l’énergie volumique ( $E_V = (4 \times P)/(v \times \phi^2 \times \pi)$ ) en J/mm<sup>3</sup> car  $\phi$  est maintenu constant.
- L’énergie spécifique ( $E_{SP} = P/(v \times d)$ ) en J/g est la même entre le groupe 1 et 2 à position identique dans le groupe. Par exemple, les paramétries 209 et 219 ont la même énergie spécifique.
- La masse linéique projetée ( $ML = d/v$ ) en g/mm est la même entre le groupe 1 et 2 à position identique dans le groupe. Par exemple, les paramétries 209 et 219 ont la même masse linéique

Référence des jeux de paramètres	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	$E_V$ (J/mm <sup>3</sup> )	$E_{SP}$ (J/g)
201	188	375	5	15	$2,3 \times 10^3$
202	250	375	5	20	$3,0 \times 10^3$
203	313	375	5	25	$3,8 \times 10^3$
204	375	375	5	30	$4,5 \times 10^3$
205	438	375	5	35	$5,3 \times 10^3$
206	500	375	5	40	$6,0 \times 10^3$
207	563	375	5	45	$6,8 \times 10^3$
208	625	375	5	50	$7,5 \times 10^3$
209	688	375	5	55	$8,3 \times 10^3$
210	750	375	5	60	$9,0 \times 10^3$
211	300	600	8	15	$2,3 \times 10^3$
212	400	600	8	20	$3,0 \times 10^3$
213	500	600	8	25	$3,8 \times 10^3$
214	600	600	8	30	$4,5 \times 10^3$
215	700	600	8	35	$5,3 \times 10^3$
216	800	600	8	40	$6,0 \times 10^3$
217	900	600	8	45	$6,8 \times 10^3$
218	1000	600	8	50	$7,5 \times 10^3$
219	1100	600	8	55	$8,3 \times 10^3$
220	1200	600	8	60	$9,0 \times 10^3$
221	200	400	8	15	$1,5 \times 10^3$
222	267	400	8	20	$2,0 \times 10^3$
223	334	400	8	25	$2,5 \times 10^3$
224	400	400	8	30	$3,0 \times 10^3$
225	467	400	8	35	$3,5 \times 10^3$
226	534	400	8	40	$4,0 \times 10^3$
227	600	400	8	45	$4,5 \times 10^3$
228	667	400	8	50	$5,0 \times 10^3$
229	734	400	8	55	$5,5 \times 10^3$
230	800	400	8	60	$6,0 \times 10^3$

TABLE 3.3 – Jeux des paramètres DED utilisés chez Poly-Shape sur les superalliages PASC0-01 et PASC0-03.

projetée.

Dans cette partie, la sensibilité des échantillons à l'apparition de défauts lors de l'élaboration est d'abord étudiée sur des micrographies optiques. Par la suite un lien entre la sensibilité des échantillons à l'apparition de défauts avec les microstructures brutes de FA obtenues est établi.

### 3.1.1.3 ) Lien entre sensibilité à l'apparition de défauts et paramétries DED dans PASC0-01

#### Mono-cordons

A partir des élaborations des cordons, une partie des jeux de paramètres a été éliminée du fait d'un apport trop faible en énergie provoquant une non-adhérence des cordons au substrat (201 à 203, 211, 212 et 221 à 224) ou des manques de fusion au niveau de la jonction entre le substrat et le superalliage (204 à 207, 213 à 216 et 225 à 228). Les paramétries 208, 229, 230 ont mené à des cordons caractérisés

par un angle de mouillage inférieur à  $110^\circ$  avec le substrat, ces cordons ayant reçu trop peu d'énergie. La paramétrie 210 présente des surfusions et des pores de grande dimension, indiquant que ce cordon a reçu trop d'énergie. Seules les paramétries 209 et de 217 à 220 ont conduit à des cordons présentant une bonne santé matière : les paramètres d'élaboration utilisés pour obtenir ces cordons sont donc dans la bonne gamme d'énergie de fabrication (Figure 3.3).

On peut remarquer qu'en observant les différents cordons, il apparaît déjà que les définitions données précédemment pour les énergies ne semblent pas décrire le système de manière satisfaisante. En effet, même si certains cordons ont la même énergie linéique ou spécifique, ils ne présentent pas les mêmes caractéristiques morphologiques. C'est notamment le cas des cordons issus des paramétries 205, 215 et 225, ou 209, 219 et 229, ou encore 210, 220 et 230, qui sont caractérisés par la même énergie volumique mais qui présentent des morphologies différentes. Des observations similaires peuvent être faites pour les paramétries 205, 215 et 229 ; 209 et 219 ; 210 et 220 ayant la même énergie spécifique.



FIGURE 3.3 – Influence de la paramétrie sur la présence de défauts dans les cordons de PASC0-01 (microscopie optique sans attaque). Les références des échantillons correspondent aux références des jeux de paramètres du Tableau 3.3. Les jeux de paramètres en bleu, orange, rouge et vert correspondent à des cordons ayant respectivement un manque d'adhérence avec le substrat, un angle de mouillage inférieur à  $110^\circ$ , des surfusions ou de bonnes caractéristiques morphologiques.

### Build-Ups

A partir des meilleures paramétries, des BU ont ensuite été élaborés. Les paramétries choisies pour une observation fine de la microstructure ont été les paramétries 209, 219, caractérisées par de bonne santé matière, ainsi que le jeu de paramètres 229. La sélection de ces trois paramétries permet de conserver des énergies volumiques  $E_V$  identiques. De plus, les paramétries 209 et 219 ont des masses

linéiques projetées et des énergies spécifiques similaires. La caractérisation microstructurale des BU met en avant le fait que la réponse vis-à-vis de la fissuration ou des manques de fusion n'est pas directement transposable entre cordons et BU. Le passage d'une dimension à trois accroît la sensibilité des alliages à la fissuration, cela est visible sur les images optiques (Figure 3.3 et 3.4). De plus, les différentes paramétries ne sont pas équivalentes en termes de réponse à la fissuration. Une forte énergie va avoir tendance à mener à plus de fissuration (BU 209) qu'une faible énergie, qui elle mènera à plus de porosité (BU 229), cela se retrouve aussi dans la littérature [24]. Il apparaît que la paramétrie 219 est celle menant au meilleur compromis (Tableau 3.4).

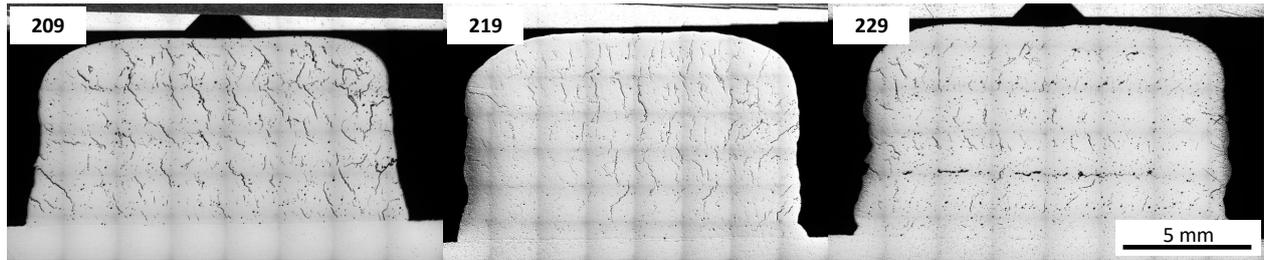


FIGURE 3.4 – Influence de la paramétrie sur la présence de défauts dans les BU 209, 219 et 229 de PASCo-01 (microscopie optique sans attaque).

Réf.	Fissuration (%)	Longueur de fissure ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )	Porosité (%)
209	4,0	$1,9 \times 10^{-3}$	2,0
219	2,0	$1,5 \times 10^{-3}$	1,7
229	1,5	$8,2 \times 10^{-4}$	2,7

TABLE 3.4 – Fissuration et porosité dans les BU de l'alliage PASCo-01 en fonction de la paramétrie.

D'après ces observations sur les BU en 3D, il semble que le calcul de l'énergie volumique  $E_V$  ne soit pas pertinent pour discriminer les paramétries, notamment car il ne prend pas en compte les variations des débits de matière. De même, la façon dont est calculée l'énergie spécifique ne permet pas de tenir compte de plusieurs paramètres comme la non adhérence d'une partie des poudres ou les éjectas. Suite à l'analyse de ces résultats, une formulation plus pertinente pour le calcul de l'énergie des jeux de paramètres a été proposée [125]. Celle-ci est calculée à partir des paramètres morphologiques des cordons comme suit (Équation 3.1) :

$$E_V^* = \frac{P}{v \times (A_{Dep} + A_{Dil})} \quad (3.1)$$

L'obtention de cette énergie, décrite en détails dans le chapitre précédent, se fait à partir des aires des sections fondues des mono-cordons (aire de la zone déposée ( $A_{Dep}$  en  $\text{mm}^2$ ) et de la zone diluée ( $A_{Dil}$  en  $\text{mm}^2$ ), de la vitesse d'avance du laser ( $v$  en  $\text{m/s}$ ) et de la puissance du laser ( $P$  en  $\text{W}$ ). Ce nouveau calcul de l'énergie permet de décrire les différents jeux de paramètres et de les classer en fonction de l'énergie reçue par les poudres (Tableau 3.5).

A partir de ces nouveaux calculs, il apparaît que le premier groupe de paramètres (201 à 210) est le plus énergétique. Cela est dû à un débit de poudre réduit menant à la plus petite taille de bain de fusion. Une détérioration de la santé des cordons est observée en passant de la paramétrie 209 à 210 montrant l'apparition de défauts de surfusion, signe d'une énergie trop importante (passage de 84 à

Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )	Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )	Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )
201	-	211	-	221	-
202	-	212	-	222	-
203	-	213	60	223	-
204	68	214	64	224	-
205	84	215	68	225	58
206	88	216	66	226	62
207	84	217	71	227	64
208	79	218	76	228	68
209	84	219	79	229	61
210	87	220	79	230	65

TABLE 3.5 – Énergie volumique  $E_V^*$  en fonction des jeux de paramètres DED utilisés pour le superalliage PASC0-01.

87 J/mm<sup>3</sup>) (Figure 3.3). Ce type de défauts n'a pas été observé pour les paramétries des groupes 2 et 3 où l'énergie volumique ne dépasse jamais 80 J/mm<sup>3</sup>. Le second groupe de paramétries (211 à 220) est d'énergie intermédiaire, le débit de poudres ayant été augmenté de 5 g/min à 8 g/min. On observe un élargissement de la largeur des cordons sans apparition de surfusion (Figure 3.3). Pour le groupe 3 (221 à 230), les énergies volumiques calculées y sont les plus faibles. Le débit a été conservé à 8 g/min alors que la vitesse et la puissance ont été réduites par rapport au second groupe. Cette diminution d'énergie est notamment visible par l'augmentation de la hauteur des cordons et la diminution de leur largeur par rapport au groupe précédent (Figure 3.3).

Le calcul effectué pour obtenir les énergies volumiques  $E_V^*$  est cependant critiquable. En effet, les données calculées dans le Tableau 3.5 proviennent d'une seule mesure sur un seul cordon, et on peut noter certaines incohérences. Dans chaque groupe, l'énergie devrait augmenter avec l'itération des jeux de paramètres, cependant les paramétries 206, 215 ou 228 ne semblent pas être dans la continuité de leurs voisins. Ce calcul de l'énergie volumique est donc à manipuler avec précaution et sert uniquement à classer les BU tout en restant critique. Cependant, ce calcul permet de décrire les évolutions d'énergie, ce que ne permettraient pas de faire les autres formules décrites au début du paragraphe 3.1.1.2.

Les différentes paramétries ont été évaluées en termes de résistance à l'apparition de défauts (porosité ou fissures) en une dimension avec les mono-cordons ou en trois dimensions avec les BU. Ces évolutions de paramétries et de sensibilités à la fissuration peuvent être corrélées avec la microstructure brute de FA à l'échelle du cordon ou du BU : c'est l'objet des paragraphes ci-dessous.

#### 3.1.1.4 ) Lien entre paramétries DED et microstructures dans PASC0-01

##### Mono-cordons

Les modifications de jeux de paramètres ne semblent pas affecter grandement la structure granulaire à l'échelle du cordon. En effet, à cette échelle, il n'y a pas d'accumulation de chaleur ou de refusion due à un dépôt multi-couche. Cependant, on peut distinguer deux zones différentes dans les trois cordons : des grains larges et colonnaires vers le centre du cordon et des grains équiaxes en périphérie externe de chaque cordon (Figure 3.5). Cette évolution de microstructure est due à une diminution du gradient

thermique et une augmentation de la vitesse de refroidissement au cours de la solidification du bain de fusion. Cela entraîne une transition de microstructure colonnaire vers équiaxe [25].

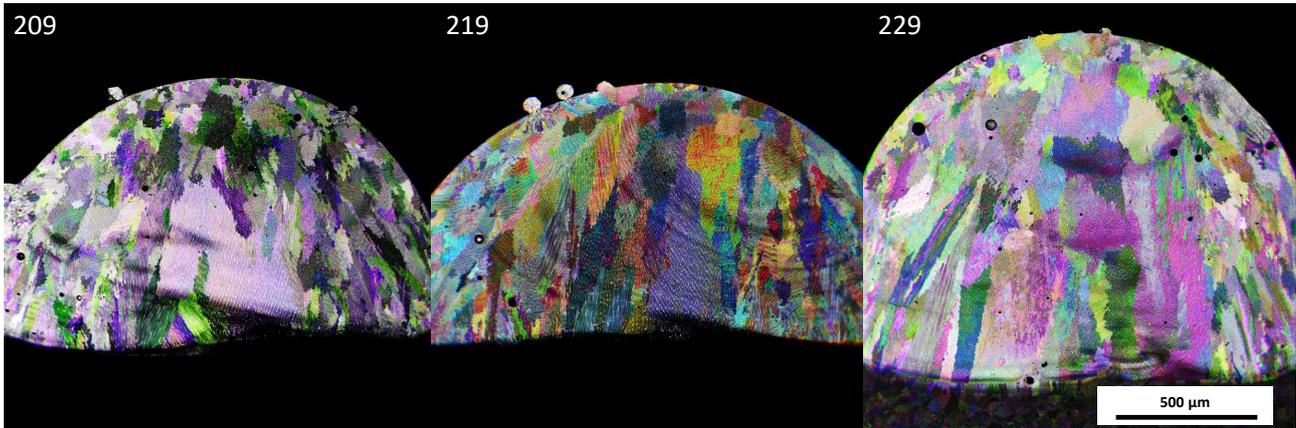


FIGURE 3.5 – Influence des paramètres 209, 219 et 229 sur la structure granulaire de mono-cordons dans PASCo-01 (MEB en mode *Rocking Beam*).

### Build-Ups

Si les différences microstructurales ne sont pas flagrantes à l'échelle du cordon, les évolutions d'énergie entre les trois groupes de paramètres mènent à des structures granulaires différentes dans les échantillons plus massifs. Cela se vérifie sur les BU 209, 219 et 229 (Figure 3.6).

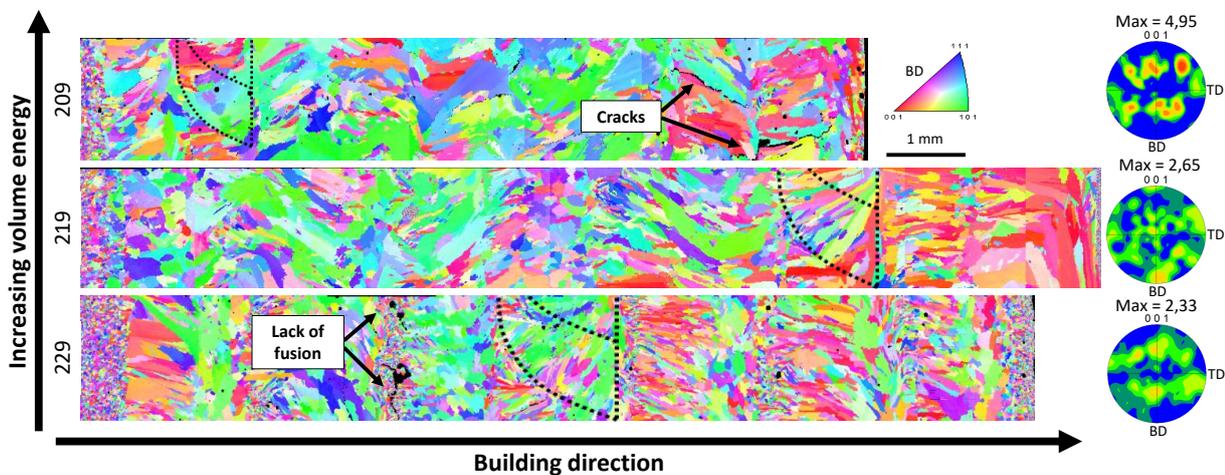


FIGURE 3.6 – Influence de la paramétrie sur les figures de pôles inverses de bandes centrales selon la direction de fabrication des BU 209, 219 et 229 de PASCo-01 (MEB-EBSD).

Le changement d'énergie volumique a une influence directe sur la microstructure des grains. En effet, les cartographies EBSD révèlent une croissance granulaire différente selon la paramétrie (Figure 3.6) :

- Le BU 209 a reçu l'énergie la plus importante. Du fait de la forte énergie, les grains équiaxes observés en haut des mono-cordons sont englobés dans la zone de dilution du bain de fusion : ils sont donc refondus lors du dépôt multi-couche. La solidification du bain de fusion se fait en épitaxie à partir des grains colonnaires de la couche précédente selon l'orientation  $\langle 001 \rangle$  la plus proche du gradient thermique. La stratégie de lasage en zigzag utilisée provoque des changements de direction de lasage de  $90^\circ$  induisant, à chaque changement de couche, des

rotations de presque 90° de la direction du gradient thermique. Cela provoque des changements à 90° dans la famille de directions  $\langle 001 \rangle$  de croissance des grains, leur donnant des formes en "Z" qui se propagent sur plusieurs couches.

- Le BU 219 a reçu moins d'énergie que le BU 209. La croissance épitaxiale est toujours observée entre les couches. Cependant, les grains sont moins larges que ceux observés dans le BU 209. Cela est dû à une zone de dilution réduite et à une croissance compétitive des grains moins restrictive que dans le BU précédent.
- Le BU 229 est celui ayant reçu le moins d'énergie. La microstructure se révèle être différente des BU 209 ou 219 puisque l'on observe des bandes de grains équiaxes entre les couches déposées. La zone de dilution est faible, ne refondant pas les grains équiaxes formés à chaque fin de solidification et ne promouvant pas l'épitaixie entre les couches. On peut noter des manques de fusion, présents entre les couches, qui mettent en évidence un apport d'énergie aux poudres projetées trop faible.

Ces évolutions microstructurales sont aussi mises en avant par les figures de pôles et les variations de l'indice maximal de texture :

- La paramétrie 209 promouvant une forte croissance épitaxiale de gros grains colonnaires mène à la texture la plus marquée, du fait du faible nombre de grains présents dans cette microstructure et globalement orientés dans la même direction.
- La paramétrie 219 induit une texture moins prononcée, avec un plus grand nombre de grains, qui sont longs mais moins larges et moins colonnaires que le BU précédent. La mise en épitaixie est moins favorisée, ce qui diminue la texture.
- La paramétrie 229 mène à la plus faible texture. Cela est dû au blocage de la mise en épitaixie des grains entre les couches par des grains équiaxes non refondus. Le nombre de grains est le plus élevé des trois BU avec la présence de nombreux grains équiaxes, ce qui mène à la conservation de nombreuses orientations cristallographiques et donc à la plus faible texture.

Il apparaît à partir de ces caractérisations que la **paramétrie 219** est celle présentant le **meilleur compromis** entre l'apparition de fissures et les manques de fusion. Les trois **paramétries 209, 219 et 229** conduisent à des **structures granulaires différentes** et serviront dans la suite de la thèse à comparer le comportement d'un même alliage en fonction de la microstructure.

Ces premiers résultats montrent un **lien clair** entre l'**énergie volumique** et la **sensibilité des alliages à la fissuration**. Ce résultat, qui est en cohérence avec les conclusions obtenues sur d'autres superalliages, notamment à base de nickel, indique que plus l'**énergie** est **élevée**, plus les **contraintes thermiques** sont **importantes**, ce qui mène à une **sensibilité** accrue à la **fissuration** [24, 88].

### 3.1.1.5 ) *Liens entre sensibilité à l'apparition de défaut, paramétries DED et microstructures dans PASCo-03*

Les tendances mises en avant grâce à cette première campagne de caractérisation poussée sur PASCo-01 ont été confirmées sur l'alliage PASCo-03. Les jeux de paramètres 209, 219 et 229 ont été utilisés pour élaborer des BU de cet alliage. Deux nouvelles paramétries ont également été testées suite aux observations sur PASCo-01 :

- Un nouveau jeu de paramètres, le 208 ( $P = 625$  W,  $v = 375$  mm/min,  $d = 8$  g/min), a permis de diminuer l'énergie du jeu de paramètres 209, très énergétique.
- La paramétrie 231 ( $P = 867$  W,  $v = 400$  mm/min,  $d = 8$  g/min), quant à elle, a permis d'accroître la puissance du jeu de paramètres 229, peu énergétique et menant à l'apparition de

manques de fusion.

Les paramètres d'élaboration mis en oeuvre sur PASCO-3 sont détaillés dans le Tableau 3.6.

Réf.	Fissuration (%)	Longueur de fissure ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )	Porosité (%)
208	0,1	$7,9 \times 10^{-5}$	0,1
209	0,2	$3,8 \times 10^{-4}$	0,5
219	1,2	$8,1 \times 10^{-4}$	0,4
229	0,3	$1,9 \times 10^{-4}$	1,0
231	0,3	$2,0 \times 10^{-4}$	0,1

TABLE 3.6 – Fissuration et porosité dans l'alliage PASCo-03.

Les mêmes caractérisations ont été réalisées sur les cinq BU de PASCo-03. Il apparaît que le jeu de paramètres menant au meilleur compromis entre fissuration et porosité n'est plus le jeu de paramètres optimal de PASCo-01, le 219, qui se trouve être le plus fissurant avec l'alliage PASCo-03. Ce résultat met en avant le fait que la réponse du matériau à la fabricabilité par le procédé de DED varie avec la composition chimique. Lors des élaborations de PASCo-03, la paramétrie optimale est la 208 (Tableau 3.6).

On peut également noter que l'alliage PASCo-01 s'avère être bien plus fissurant que l'alliage PASCo-03, pour toutes les paramétries testées. Cela est notamment flagrant sur les images optiques du jeu 209 (Figure 3.7). Cela peut s'expliquer par les différences chimiques et notamment les teneurs en éléments mineurs. Ce point sera développé dans le chapitre suivant.

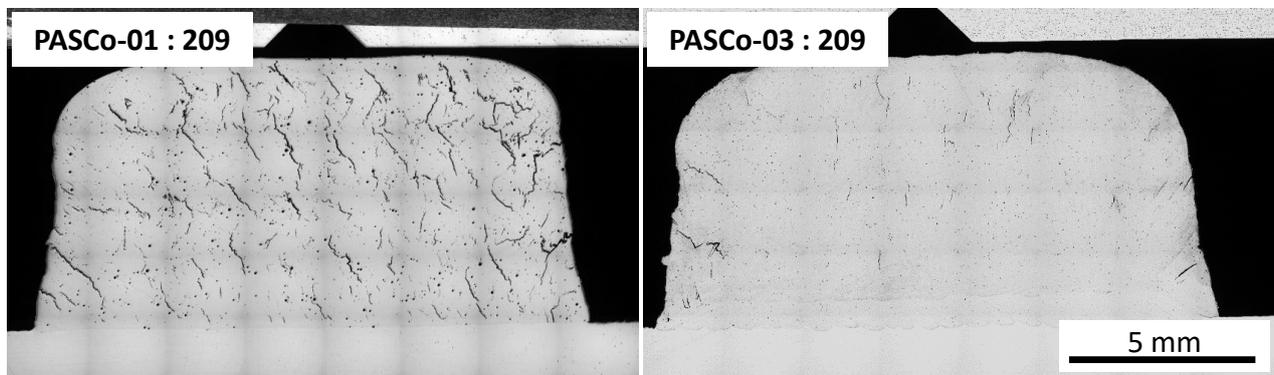


FIGURE 3.7 – Comparaison de la présence de défauts dans les BU des alliages de PASCo-01 et PASCo-03 à iso-paramètres DED (microscopie optique sans attaque).

Les microstructures brutes de FA des BU de PASCo-3 ont également été caractérisées en EBSD : on retrouve la même tendance que dans PASCo-01. Avec l'augmentation de l'énergie volumique, les grains deviennent plus larges et avec des orientations cristallographiques  $\langle 001 \rangle$  s'orientant selon le gradient thermique. A l'inverse, en réduisant l'énergie, des grains équiaxes apparaissent entre les différentes couches déposées (Figure 3.8). Quant à la texture, elle augmente avec l'énergie volumique puisque les grains sont moins nombreux et plus colonnaires. On peut néanmoins observer des différences entre les alliages. En effet, l'affinement de la microstructure avec la réduction de l'énergie est moins prononcé dans l'alliage PASCo-03 par rapport à l'alliage PASCo-01 (Figure 3.6 et 3.8). Cela peut notamment être dû à des différences chimiques menant à la nucléation de différents types de précipités pouvant potentiellement bloquer la croissance latérale des grains. Ce point est développé dans le paragraphe 3.3.1.

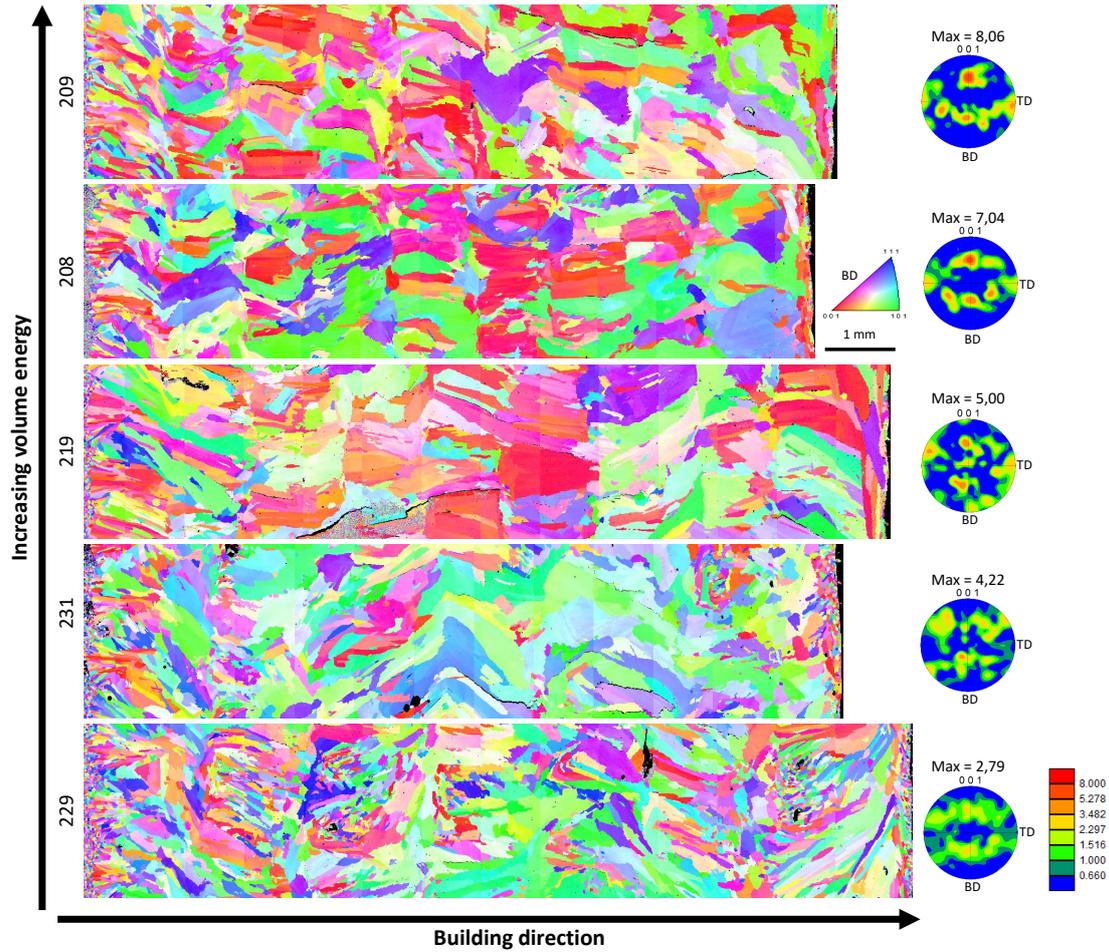


FIGURE 3.8 – Influence de la paramétrie sur les figures de pôles inverses selon la direction de fabrication des BU 208, 209, 219, 229 et 231 de PASC0-03 (MEB-EBSD).

### 3.1.2 ) Influence de la machine de fabrication additive

Comme détaillé dans le chapitre précédent, les élaborations ont d'abord été réalisées sur la machine LASERTEC 65 DED de chez Poly-Shape puis sur la MODULO 400 de chez AddUp. Il a été nécessaire d'adapter les jeux de paramètres à ce changement de machine.

Lors de ce transfert, les paramètres machines ont dû être ajustés car la taille de spot laser est passée de 1,6 mm chez PolyShape à 2 mm chez AddUp. Pour ce faire, plusieurs formules, qui mettent en jeu les paramètres de second ordre, ont été utilisées (Équations 3.2) : la Densité Surfactive de Puissance (DSP en  $\text{W} \cdot \text{mm}^{-2}$ ), l'Énergie Linéique de Soudage (ELS en  $\text{J} \cdot \text{mm}^{-1}$ ), la Densité Massique d'Énergie (DME en  $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ) et le *Feed Factor* (FF en  $\text{g} \cdot \text{mm}^{-1}$ ).  $P$  est la puissance,  $\phi$  est la taille de faisceau,  $v$  est la vitesse d'avance du laser et  $d$  est le débit de matière projetée.

$$DSP = \frac{4 \times P}{\phi^2 \times \pi}; \quad ELS = \frac{P}{v}; \quad DME = \frac{P}{d}; \quad FF = \frac{d}{v} \quad (3.2)$$

Il peut être intéressant de noter que ces transferts de paramétries entre Poly-Shape et AddUp *via* les relations de la Figure 3.9 reviennent à réaliser une conservation indirecte de l'énergie volumique  $E_V^*$  (Équation 3.1).

En appliquant une conservation de ces différentes grandeurs (Équations 3.2 et Tableau 3.7) *via* la Figure 3.9 entre les paramétries de Poly-Shape et celle d'AddUp avec une nouvelle taille de faisceau laser, de nouvelles paramétries ont été déterminées en prenant en compte la variation de la taille de

spot (Tableau 3.8). Le recouvrement a été maintenu à 50%.

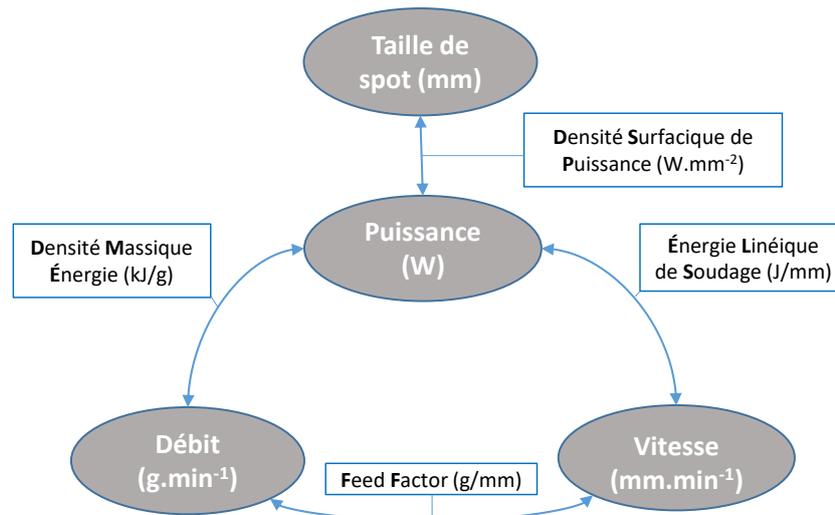


FIGURE 3.9 – Relations entre les paramètres procédé

Référence	DSP (W/mm <sup>2</sup> )	ELS (J/mm)	DME (kJ/g)	FF (g/mm)
208	310	1,67	125	$4,27 \times 10^{-3}$
209	342	1,83	138	$4,27 \times 10^{-3}$
219	547	1,83	138	$2,67 \times 10^{-3}$
229	365	1,84	92	$4,00 \times 10^{-3}$
231	431	2,17	108	$4,00 \times 10^{-3}$

TABLE 3.7 – Valeurs des paramètres de second ordre des différents jeux de paramètres des superalliages PASCo.

Entreprise	Référence	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)
Poly-Shape	208	625	375	5	1,6
Poly-Shape	209	688	375	5	1,6
Poly-Shape	219	1100	600	8	1,6
Poly-Shape	229	734	400	8	1,6
Poly-Shape	231	867	400	8	1,6
AddUp	208	977	586	7,8	2
AddUp	209	1075	586	7,8	2
AddUp	219	1719	938	12,5	2
AddUp	229	1147	625	12,5	2
AddUp	231	1355	625	12,5	2

TABLE 3.8 – Conversion des paramètres DED de premier ordre de Poly-Shape ( $P$ ,  $v$ ,  $d$  et  $\phi$ ) en paramètres DED de premier ordre d'AddUp par conservation des paramètres de second ordre ( $DSP$ ,  $ELS$ ,  $DME$  et  $FF$ ).

Des BU ont donc été élaborés avec ces nouveaux paramètres chez AddUp. Ils ont été comparés avec ceux de Poly-Shape afin d'évaluer le transfert de paramétrie par conservation des paramètres de second ordre du Tableau 3.7 définis par les Équations 3.2.

D'après les observations, quel que soit le jeu de paramètres utilisé, les BU de l'alliage PASCo-03

Entreprise	Réf.	Fissuration (%)	Longueur de fissure ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )	Porosité (%)	Texture
Poly-Shape	208	0,1	$7,9 \times 10^{-5}$	0,1	7,0
AddUp	208	2,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,3	6,7
Poly-Shape	209	0,2	$3,8 \times 10^{-4}$	0,5	8,1
AddUp	209	1,4	$9,2 \times 10^{-4}$	0,2	7,7
Poly-Shape	219	1,2	$8,1 \times 10^{-4}$	0,4	5,0
AddUp	219	2,9	$1,6 \times 10^{-3}$	0,3	12,7
Poly-Shape	229	0,3	$1,9 \times 10^{-4}$	1,0	2,8
AddUp	229	0,9	$6,9 \times 10^{-4}$	0,2	2,8
Poly-Shape	231	0,3	$2,0 \times 10^{-4}$	0,1	4,2
AddUp	231	0,7	$6,5 \times 10^{-4}$	0,2	3,8

TABLE 3.9 – Comparaison de la fissuration, porosité et texture à iso-paramétrie entre Poly-Shape et AddUp dans l’alliage PASC0-03.

élaborés chez AddUp sont toujours plus fissurés que ceux élaborés chez Poly-Shape (Tableau 3.9). Cela est dû à des paramètres intrinsèques à chaque machine qui modifient la distribution des poudres projetées par la buse et donc la réponse du matériau à la fissuration. Au vu de ces résultats, il semble que le transfert direct des paramètres ne peut pas être appliqué entre deux machines DED différentes. On peut néanmoins remarquer que la texture ne varie presque pas entre les jeux de paramètres de chez Poly-Shape et AddUP, hormis pour la paramétrie 219.

Lors des élaborations de PASC0-01, il a été observé qu’une réduction de l’énergie volumique lors de la fabrication permet de réduire la fissuration (§ 3.1.1.2). Cependant, il y a un compromis à trouver puisqu’une trop forte réduction de l’énergie volumique mène aussi à des manques de fusion. Deux nouvelles paramétries ont été testées pour réduire la fissuration PASC0-03 avec la machine AddUP. En se basant sur les paramétries les moins fissurantes, à savoir les paramétries 229 et 231, deux jeux de paramètres à puissance laser et énergie volumique réduites ont été mis en oeuvre (Tableau 3.10).

Entreprise	Référence	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)
AddUp	227	939	625	12	2
AddUp	228	1043	625	12	2

TABLE 3.10 – Nouvelles paramétries DED utilisées sur les superalliages PASC0.

Sur les deux nouveaux BU élaborés, on constate une réduction de la fissuration dans les deux cas. Cependant dans le cas de la paramétrie 227, qui a subi la plus forte réduction d’énergie volumique, des manques de fusion sont apparus dans le BU, ce qui se traduit par une augmentation de la porosité au niveau des inter-couches. La paramétrie 227 a donc été éliminée, fixant la limite basse de puissance à ne pas dépasser. Le BU 228 est donc celui menant au minimum de fissuration dans l’élaboration de PASC0-03 par la machine DED d’AddUp (Tableau 3.11).

Les microstructures résultantes de ces paramétries sont présentées en Figure 3.10. Comme sur les BU de chez Poly-Shape, on remarque que l’augmentation de l’énergie volumique mène à une texturation plus importante de la microstructure ainsi qu’à la prédominance de larges grains colonnaires, la mise en épitaxie est favorisée. De plus, on peut remarquer que le BU 219 est fortement texturé par rapport aux BU 208 ou 209. Cela est dû au bain de fusion plus large et plus profond du jeu 219 par rapport au 208 et 209 malgré une énergie volumique moins élevée. En effet la puissance, la vitesse et le débit

Entreprise	Réf.	Fissuration (%)	Longueur de fissure ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )	Porosité (%)	Texture
AddUp	228	0,2	$2,4 \times 10^{-4}$	0,2	3,6
AddUp	229	0,8	$6,9 \times 10^{-4}$	0,2	2,8
AddUp	231	0,7	$6,5 \times 10^{-4}$	0,2	3,8

TABLE 3.11 – Fissuration, porosité et texture des nouveaux jeux de paramètres DED d’AddUp dans l’alliage PASC0-03.

sont environ 1,6 fois moins importants dans les BU 208 et 209 par rapport au 219, ce qui induit à une quantité de matière fondue moins importante. Comme avec les paramètres de Poly-Shape, on peut aussi remarquer que des grains équiaxes apparaissent aux inter-couches dans les BU AddUp 228 et 229.

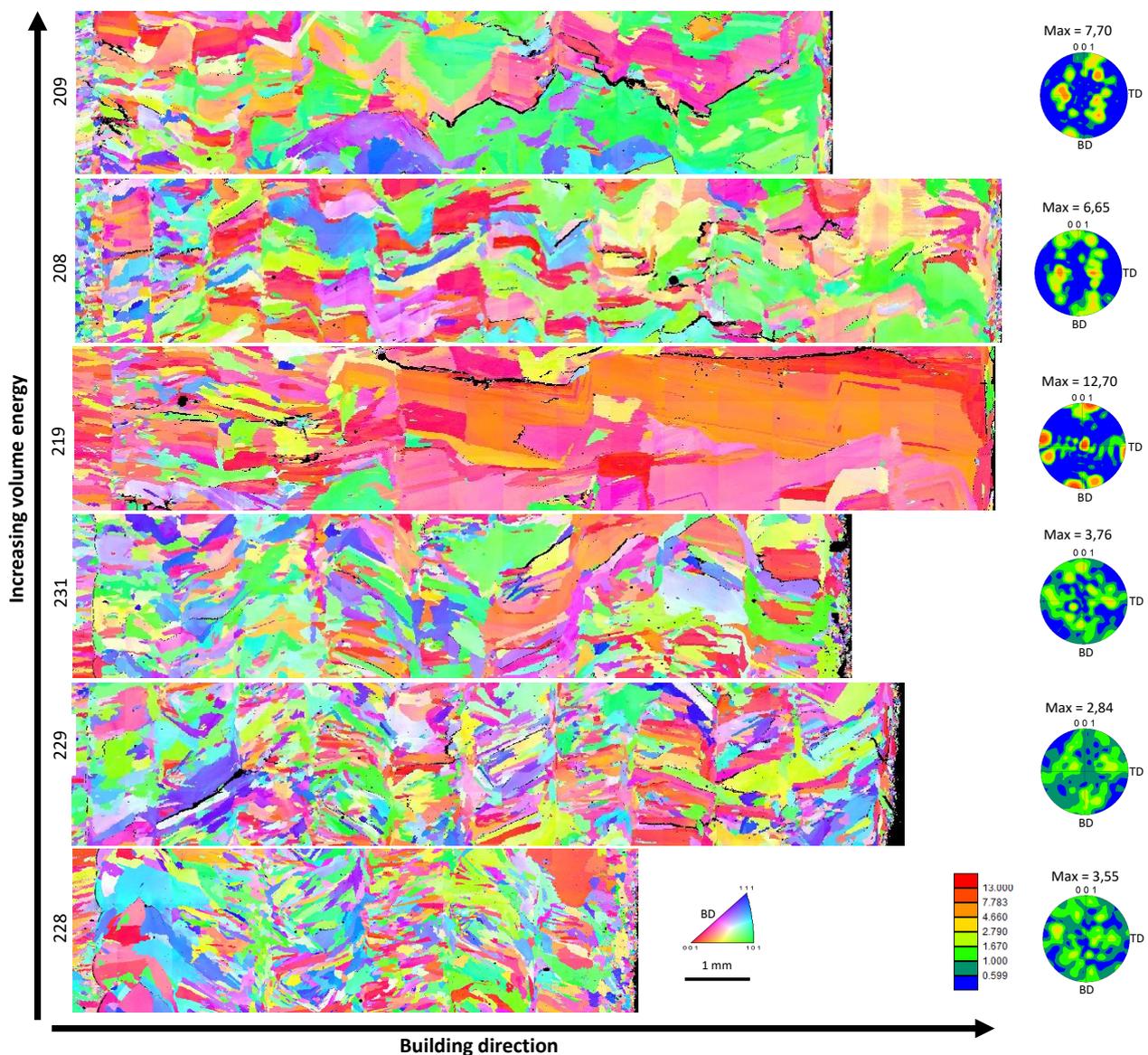


FIGURE 3.10 – Influence de la paramétrie sur les figures de pôles inverses selon la direction de fabrication des BU 208, 209, 219, 228, 229 et 231 de PASC0-03 obtenus chez AddUp (MEB-EBSD).

Le **changement de machine** d’élaboration DED induit des **variations** de **sensibilité à la fissuration** dans les alliages ainsi que des évolutions de microstructures. Malgré la conservation des paramètres de second ordre, les **paramétries d’AddUp** sont toujours plus **fissurantes** que celles de

**Poly-Shape.** Toutefois, les **mêmes tendances générales** sont observées sur les deux machines : la **réduction** de la **fissuration** dans les échantillons bruts de fabrication additive est **liée** à une **réduction** de l'**énergie volumique** et à une **transition de microstructure colonnaire** et **texturée** vers une **microstructure plus équiaxe**. Toutefois la **réduction de l'énergie volumique** mène aussi à l'**apparition de manques de fusion**.

### 3.1.3 ) Effet du recouvrement

Suite aux premières élaborations réalisées par AddUp et l'augmentation de la fissuration à iso-paramètres par rapport à Poly-Shape, en plus de réduire la puissance pour créer le jeu 228, une seconde solution pour réduire la fissuration a été envisagée. Cette solution aborde la modification du taux de recouvrement fixé par défaut à 50%. Afin de réduire la zone refondue et de limiter l'apport d'énergie à une même zone, le taux de recouvrement a été diminué. Les jeux de paramètres 219 et 231 ont donc été repris pour élaborer de nouveaux BU chez AddUp avec les taux de recouvrement suivants : 30%, 40% et 50% (Figure 3.11).

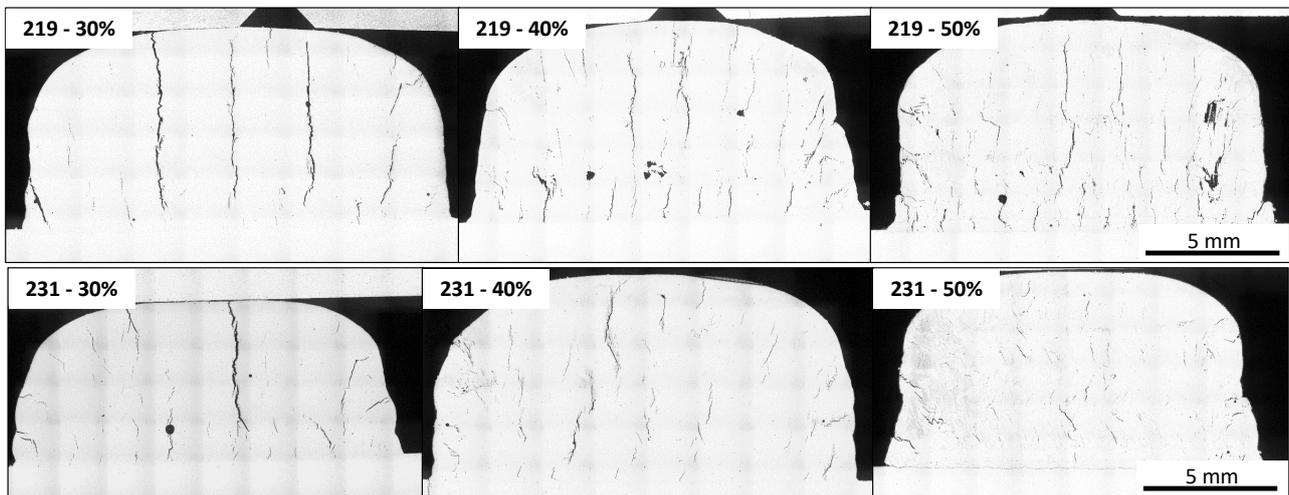


FIGURE 3.11 – Évolution de la quantité de défauts en fonction de différents taux de recouvrement pour des BU de PASC0-03 obtenus chez AddUp avec les paramètres 219 et 231 (microscopie optique sans attaque).

En modifiant le taux de recouvrement, on modifie la taille de la zone refondue lors de l'élaboration mais aussi les gradients thermiques [88]. Cela induit donc des contraintes et des microstructures différentes lors de l'élaboration [24, 88]. En résultent des géométries de fissures différentes. Lorsque le taux de recouvrement diminue, le nombre de fissures est également diminué ainsi que leur longueur cumulée. Cependant, les fissures observées sont plus larges, s'étendent sur toute la hauteur des BU et traversent l'intégralité des différentes couches déposées. Les contraintes thermiques pendant l'élaboration par FA semblent concentrées au niveau des zones de recouvrement, ce qui peut expliquer l'apparition de ces fissures longues et larges. Si le taux de recouvrement augmente, les contraintes sont distribuées de manière plus homogène, ce qui mène à des fissures, plus courtes et plus étroites mais plus nombreuses.

De ces variations de taux de recouvrement résulte la conclusion suivante : la **réponse** à la **fissuration** dans les alliages PASC0 est **meilleure** avec un **taux de recouvrement à 50 %**. Des fissures courtes et étroites révèlent une meilleure résistance à la fissuration des BU que des fissures se propageant de couche en couche sur l'intégralité de la hauteur. Le taux de recouvrement sera donc maintenu à 50 % dans la suite des élaborations.

### 3.2 ) Effet de l'élaboration DED sur les ségrégations et précipitations

Lors de la solidification du bain liquide, les vitesses de refroidissement élevées engendrées par le procédé DED, de l'ordre de  $10^3 - 10^4$  K/s [25] mènent à des microstructures caractéristiques. En effet, quelque soit le jeu de paramètres utilisé pour les alliages PASCo, les grains des microstructures issues d'élaboration DED sont composés de dendrites ou de cellules. Ces dendrites sont plus ou moins orientées selon la direction du gradient thermique. C'est ce que montre la Figure 3.12, dans laquelle on distingue plusieurs zones qui sont transposables à tous les types de grains rencontrés dans les échantillons PASCo. La zone 1 correspond à des dendrites orientées dans le sens de fabrication et dans le sens du gradient thermique : ces dendrites appartiennent à un grain colonnaire. Dans la zone 2, on observe que l'orientation des dendrites devient plus aléatoire, cette zone correspond à une zone de transition entre grains colonnaires et grains équiaxes. La zone 3, quant à elle, correspond à une zone de grains équiaxes avec des dendrites orientées de façon aléatoire.

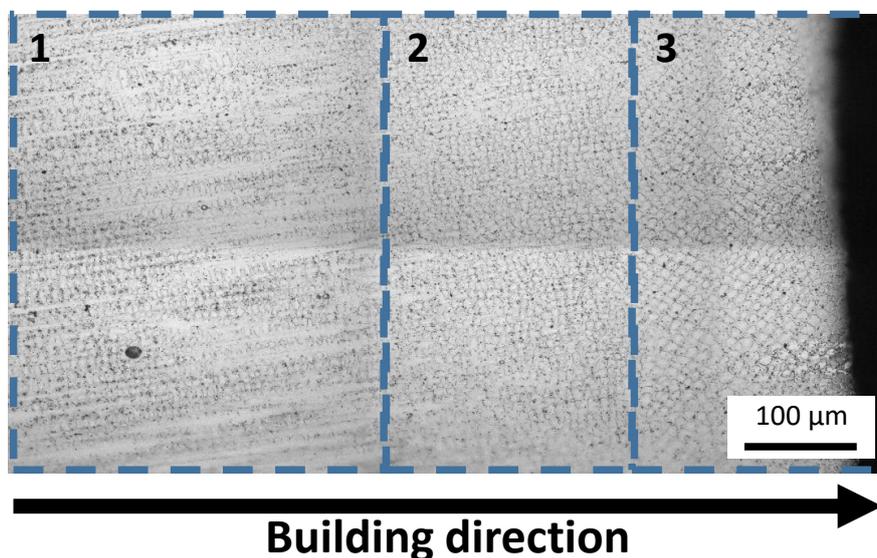


FIGURE 3.12 – Micrographie de l'extrémité supérieure de la dernière couche d'un échantillon de PASCo-01 composée de trois zones distinctes montrant une transition d'une microstructure à grains colonnaires vers des grains équiaxes (microscopie optique avec attaque).

Dans certains échantillons, les vitesses de solidification sont très élevées et se rapprochent de celles vues en L-PBF ( $10^5 - 10^6$  K/s [25]). Les dendrites sont alors remplacées par des cellules de solidification et/ou cohabitent avec elles. Cela est notamment le cas en haut des couches déposées où la vitesse de refroidissement est plus élevée. De la même manière que pour les dendrites, ces cellules sont orientées dans chacun des grains différemment selon le type de grain auquel elles appartiennent.

Des ségrégations chimiques apparaissent lors de la solidification quelle que soit la structure de solidification (dendritique ou cellulaire). En effet, lors du refroidissement, certaines espèces chimiques ont tendance à se solidifier rapidement ou au contraire à enrichir les dernières gouttes de liquide. Cela apparaît quel que soit le jeu de paramètres utilisé et quel que soit l'alliage, seule l'intensité des gradients chimiques entre les cœurs de dendrite et les espaces interdendritiques est impactée. Ces hétérogénéités chimiques peuvent avoir un impact non négligeable sur le comportement de l'alliage en cours d'élaboration, et jouent notamment un rôle dans sa sensibilité à la fissuration. C'est pourquoi le travail de compréhension du chemin de solidification a été mené très finement dans le cadre de ce travail, et fait l'objet des trois paragraphes suivants.

### 3.2.1 ) Ségrégations en éléments majeurs et conséquences sur la précipitation durcissante

Les ségrégations sont observables à l'état brut de fabrication dans chacun des BU grâce au contraste des images BSE, qui révèle une évolution chimique entre les cœurs et les espaces interdendritiques. Afin d'estimer de façon qualitative ces ségrégations, des profils de pointés EDS et WDS ont été réalisés dans des échantillons bruts de FA à 5 mm de hauteur. Ces profils ne permettent de détecter de façon précise que les teneurs en éléments majeurs dont les concentrations sont supérieures à 1 %at.. En dessous de ces teneurs, la méthode d'analyse n'est pas assez précise.

Dans l'alliage PASCo-01, le plus complexe, le cobalt, le nickel, l'aluminium, le titane et le chrome ont pu être détectés par EDS alors que le tantale et le tungstène ont été détectés par WDS. Le profil réalisé traverse trois espaces interdendritiques mis en évidence par le contraste clair en BSE (Figure 3.13 (a)) et les flèches noires les profils de concentration des éléments (Figure 3.13 (b)). Lors du refroidissement, le cobalt, le tungstène et le chrome ségrègent dans les cœurs de dendrites. Au cours de la croissance des dendrites et de la solidification, le nickel, l'aluminium, le tantale et le titane enrichissent le liquide et ségrègent dans les espaces interdendritiques.

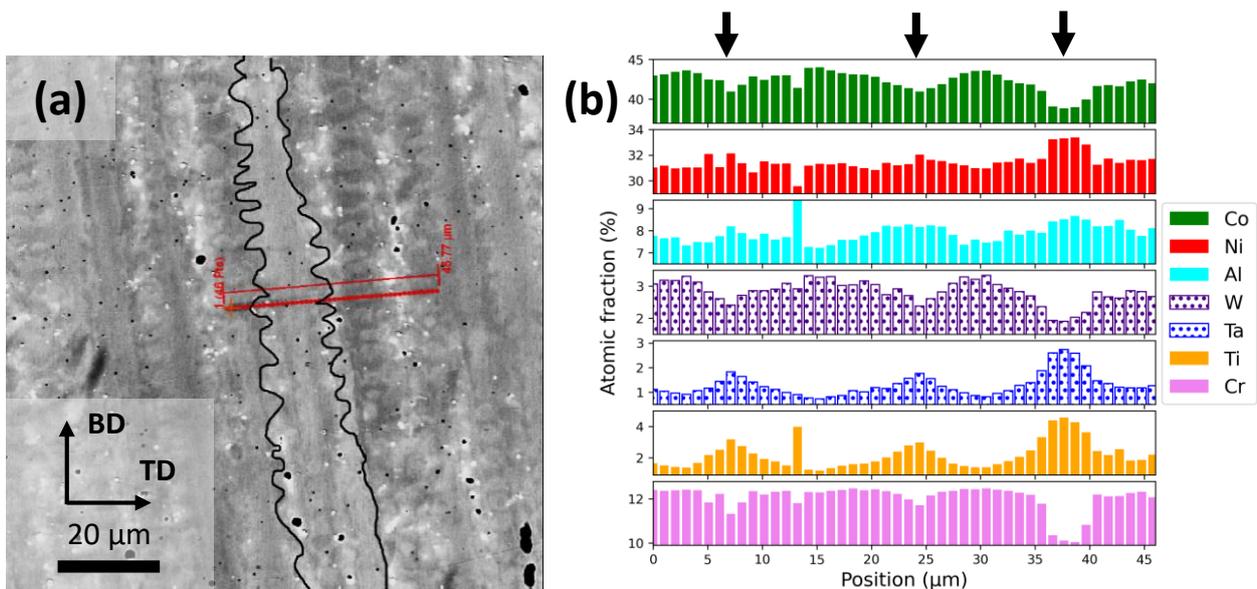


FIGURE 3.13 – (a) Profils EDS et WDS orthogonaux à l'axe de croissance des dendrites et traversant plusieurs dendrites dans l'alliage PASCo-01. (b) Ségrégations des éléments majeurs le long des profils mesurés par EDS (barre pleine) et WDS (barre pointillée), les flèches noires indiquent les zones interdendritiques.

On peut remarquer que les éléments enrichissant les cœurs de dendrites sont des éléments plutôt  $\gamma$ -gènes alors que ceux enrichissant les espaces interdendritiques sont des éléments  $\gamma'$ -gènes. Cela a un effet direct sur la précipitation durcissante,  $(Co, Ni)_3(Al, W, Ta, Ti)$ , de l'alliage PASCo-01. En effet, la composition de cette précipitation évolue progressivement entre les cœurs de dendrite et les espaces interdendritiques. Dans les cœurs de dendrite, la précipitation  $\gamma'$  n'est pas favorisée car seul le tungstène est susceptible de stabiliser la précipitation alors que le chrome a tendance à l'inhiber [126]. Dans les espaces interdendritiques, des éléments stabilisant fortement la précipitation  $\gamma'$  sont présents comme le nickel, l'aluminium, le tantale et le titane. L'enrichissement en éléments  $\gamma'$ -gènes mène à une augmentation locale de la température de solvus de la phase durcissante et accroît sa stabilité. La précipitation  $\gamma'$  est donc favorisée, le tungstène est substitué par d'autres éléments formant des précipités

$(Co, Ni)_3(Al, Ta, Ti)$ . La température de solvus plus élevée dans les zones interdendritiques conduit à la précipitation de la phase  $\gamma'$  à une température plus élevée par rapport aux noyaux dendritiques expliquant le gradient de taille des précipités. Ces évolutions chimiques peuvent donc être facilement observables par le biais des gradients de taille de la précipitation  $(Co, Ni)_3(Al, W, Ta, Ti)$ . On peut aussi noter la présence de précipités interdendritiques (PI) complexes (Figure 3.14).

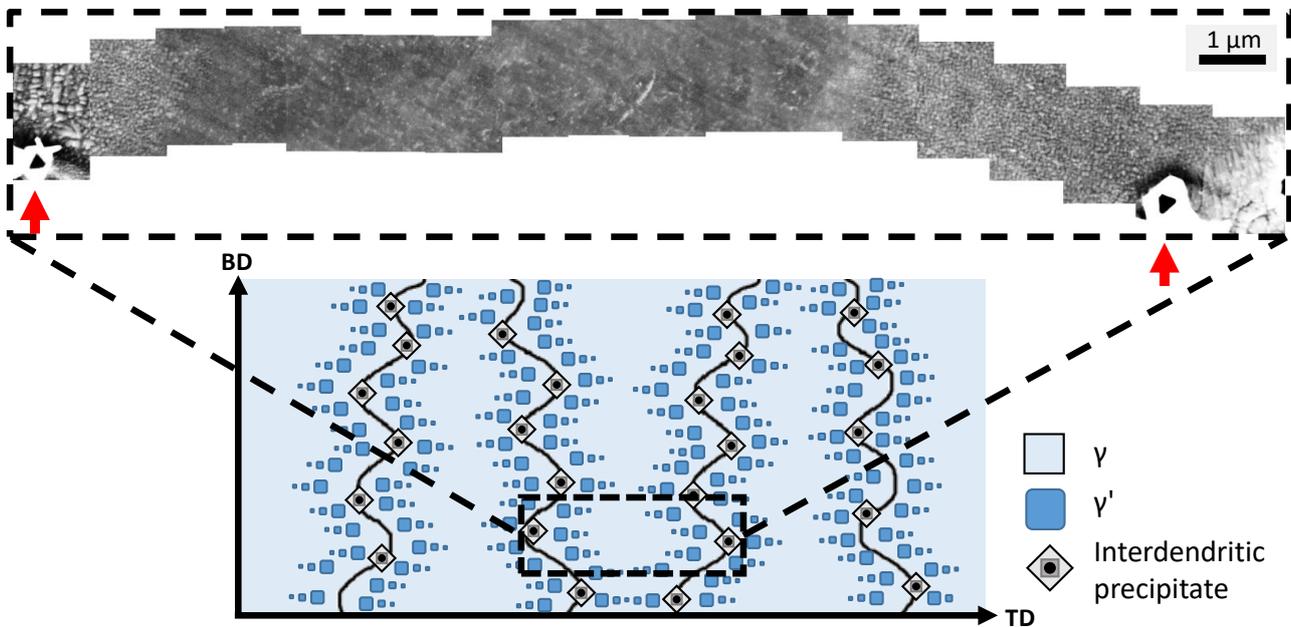


FIGURE 3.14 – Illustration du gradient de taille des précipités  $\gamma'$  entre deux régions interdendritiques dans un échantillon brut de FA de PASCo-01. Les flèches rouges sur l'image BSE indiquent des précipités interdendritiques.

Les cœurs de dendrite et les espaces interdendritiques ont subi le même cyclage thermique pour une hauteur donnée. Cependant, les hétérogénéités chimiques dues aux ségrégations interdendritiques induisent des changements de taille de précipités  $\gamma'$ . Au niveau des espaces interdendritiques, à proximité des précipités interdendritiques où la précipitation est stabilisée, la taille des précipités  $\gamma'$  est la plus importante. Alors que lorsque l'on se rapproche des cœurs de dendrite, la précipitation intervient à une température de plus en plus basse, la taille des  $\gamma'$  diminue jusqu'à ne plus être observable au MEB.

Dans l'alliage PASCo-02, on retrouve des ségrégations similaires au niveau des espaces interdendritiques, comme cela est visible avec le contraste BSE (Figure 3.15 (a)). Les cœurs de dendrites se retrouvent enrichis en cobalt alors que les espaces interdendritiques sont enrichis en aluminium, molybdène et tantale. Le nickel ne semble pas avoir d'affinité particulière avec les cœurs ou les espaces interdendritiques (Figure 3.15 (b)).

On retrouve une ségrégation en éléments  $\gamma'$ -gènes dans les espaces interdendritiques, qui impacte la précipitation  $(Co, Ni)_3(Al, Mo, Ta)$  de l'alliage PASCo-02, induisant des gradients de taille de précipités  $\gamma'$ . La précipitation est stabilisée dans les espaces interdendritiques, proche de précipités interdendritiques, favorisant la croissance de précipités larges, au contraire des cœurs de dendrites où les précipités deviennent indétectables à l'état brut de FA avec la résolution atteignable en MEB (Figure 3.16).

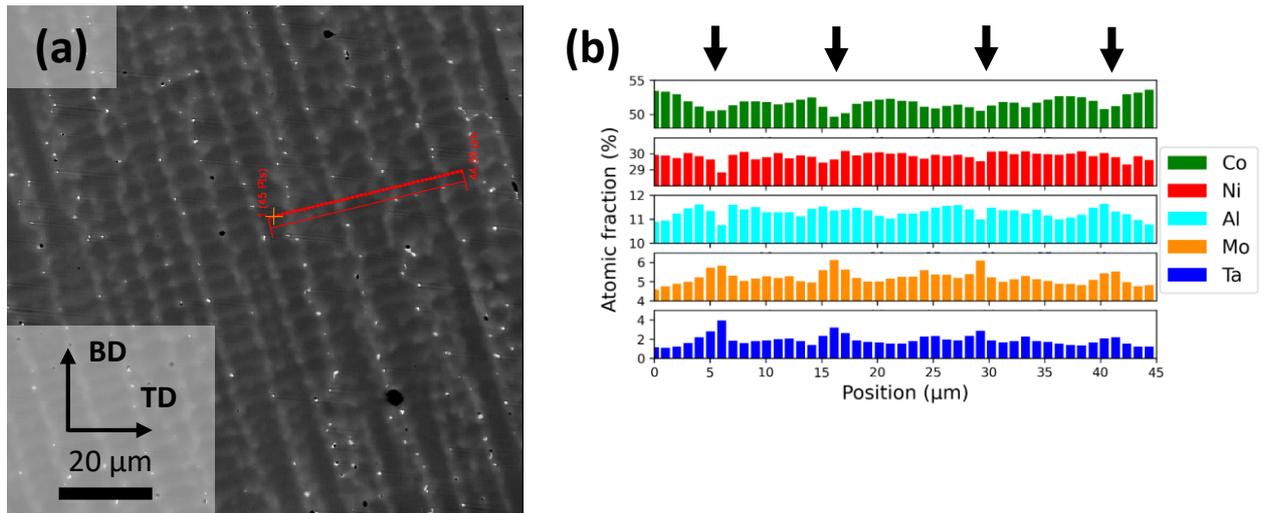


FIGURE 3.15 – (a) Profil EDS orthogonal à l'axe de croissance des dendrites et traversant plusieurs dendrites dans l'alliage PASC0-02. (b) Ségrégations des éléments majeurs le long des profils mesurés par EDS, les flèches noires indiquent les zones interdendritiques.

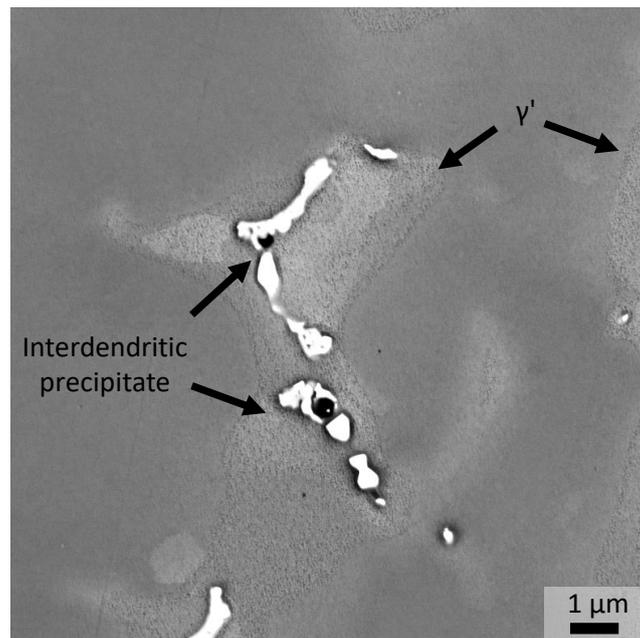


FIGURE 3.16 – Gradient de taille des précipités  $\gamma'$  au niveau d'un espace interdendritique dans un échantillon brut de FA de PASC0-02 (MEB-BSE).

Dans l'alliage PASC0-03, dont la composition chimique est la plus simple, le contraste BSE est inversé par rapport aux deux autres alliages. Les espaces interdendritiques apparaissent plus sombres que les cœurs, révélant des ségrégations en éléments à faible numéro atomique dans les espaces interdendritiques (Figure 3.17 (a)). Les profils EDS confirment les observations BSE : le cobalt et le tungstène ségrègent dans les cœurs de dendrite alors que le nickel et l'aluminium enrichissent les dernières gouttes de liquide, se retrouvant ainsi majoritairement dans les espaces interdendritiques (Figure 3.17 (b)).

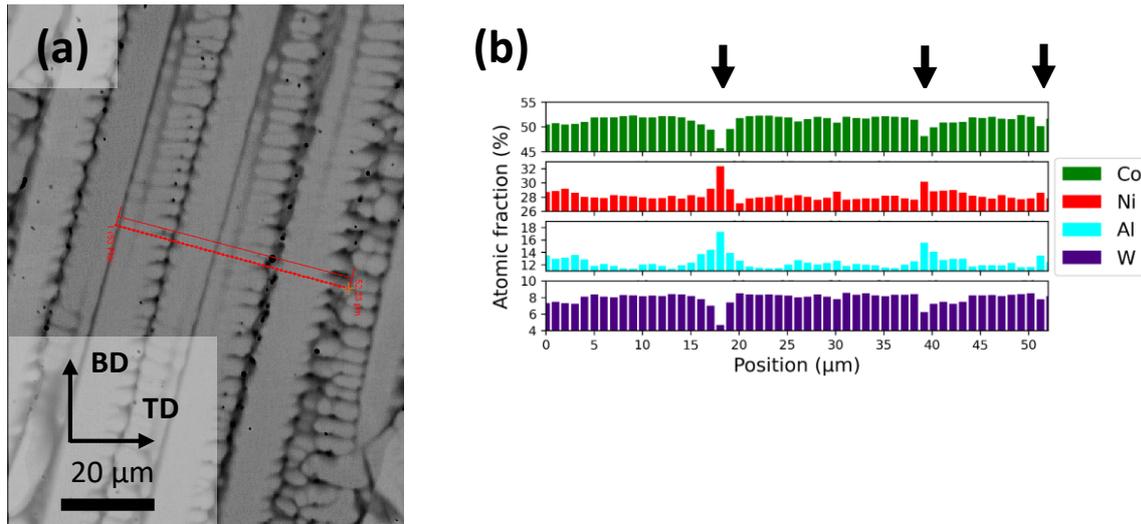


FIGURE 3.17 – (a) Profil EDS orthogonal à l’axe de croissance des dendrites et traversant plusieurs dendrites dans l’alliage PASCo-03. (b) Ségrégations des éléments majeurs le long des profils mesurés par EDS, les flèches noires indiquent les zones interdendritiques.

La phase  $\gamma'$  de l’alliage PASCo-03 est de la forme  $(Co, Ni)_3(Al, W)$ . Les éléments  $\gamma'$ -gènes que sont le tungstène et l’aluminium ne sont pas ségrégés aux mêmes endroits, ce qui, contrairement aux autres alliages, induit l’absence de gros précipités  $\gamma'$ . On peut néanmoins observer de légères différences de taille de précipités avec une inversion des gradients, où l’on retrouve des précipités  $\gamma'$  légèrement plus gros dans les cœurs de dendrites, où coexistent le tungstène et l’aluminium (Figure 3.18). De plus, on peut noter qu’aucun précipité interdendritique n’est observé au MEB dans l’alliage PASCo-03 à l’état brut de fabrication.

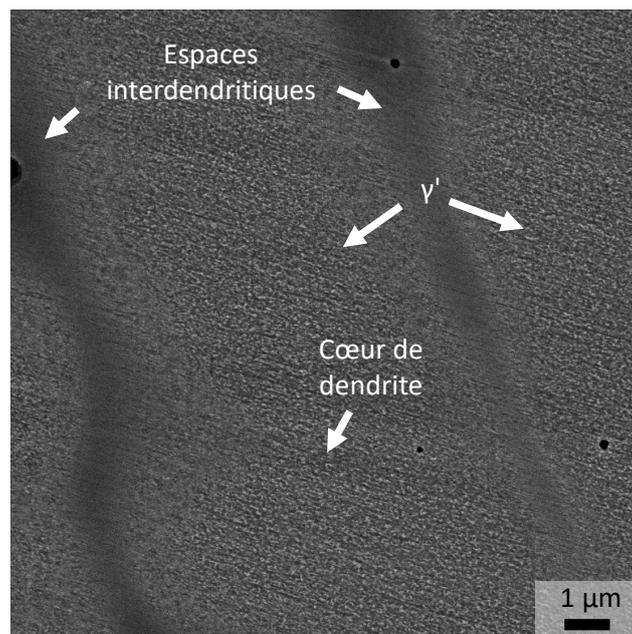


FIGURE 3.18 – Gradient de taille des précipités  $\gamma'$  au niveau d’espaces interdendritiques dans un échantillon brut de FA de PASCo-03 (MEB-BSE).

Ces ségrégations chimiques de solidification sont aussi observées dans d’autres alliages comme les

aciers ou les superalliages à base de nickel en FA [25, 127]. Cependant, le DED mène à des vitesses de refroidissement plus lentes, ce qui favorise la croissance de plus grosses dendrites et donc induit de plus fortes ségrégations. Ces importantes ségrégations sont également à l'origine de la précipitation de phases non détectées par la voie métallurgie des poudres conventionnelle, comme les précipités interdendritiques [112]. De plus, elles induisent des gradients de précipités  $\gamma'$ . Les ségrégations lors de la FA semblent affecter la cinétique de précipitation de la phase durcissante puisque de gros précipités  $\gamma'$  sont observables suite à des refroidissements très rapides alors que leur cinétique de précipitation est lente suite à une homogénéisation [4].

### 3.2.2 ) Ségrégation en éléments mineurs et précipitation interdendritique dans l'alliage PASC0-01

Dans le chapitre 1, il a été vu que lors de la solidification, les éléments mineurs dont les teneurs sont inférieures à 1 %at. ségrègent également. Le cas de l'alliage PASC0-01, qui est le plus complexe, est détaillé en premier. Dans cet alliage, les éléments mineurs ajoutés volontairement sont le hafnium, le carbone, le bore, le zirconium et le silicium. Du fait de leur teneur faible, ils ne peuvent pas être mesurés par EDS ou WDS au MEB. De plus, des éléments polluants ont aussi été détectés par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, ICP-OES). L'oxygène et l'azote ont été mesurés par analyse de fusion sous gaz inerte et le carbone et le soufre ont été mesurés par analyse des gaz après combustion en atmosphère d'oxygène pur. Les éléments polluants que sont l'oxygène, l'azote et le soufre ont été mesurés à 166 ppm at., 923 ppm at. et 109 ppm at. respectivement. Ces pollutions peuvent provenir des matières premières, de contamination lors de l'étape d'atomisation et/ou de la fusion des poudres lors de l'élaboration DED qui n'est pas effectuée sous vide.

Afin d'estimer où se situent ces éléments dans la microstructure brute de FA, des simulations Thermo-Calc ont été réalisées en sélectionnant les phases IONIC\_LIQ, CORUNDUM, DIS\_FCC\_A1, FCC\_L12 et CR5B3. A la composition de PASC0-01, implémentée dans Thermo-Calc, a été ajoutée une faible teneur de 500 ppm at. d'azote et de 500 ppm at. d'oxygène. Du soufre aurait aussi pu être ajouté mais la base de données TCNI8 ne prend pas en compte cet élément. Les teneurs en oxygène et azote sont différentes de celles dosées dans les échantillons de FA car avec les teneurs dosées la simulation ne réussit pas à converger : le calcul s'interrompt à 91% de fraction de solide. Ces modifications permettent d'améliorer la convergence de la simulation et de comparer les tendances simulées avec les observations. Le chemin de solidification de Scheil permet d'obtenir les évolutions de concentration des éléments dans le liquide ainsi que la température de formation des phases précipitant lors de la solidification (Figure 3.19).

En premier lieu, les prédictions des ségrégations en éléments majeurs peuvent être comparées aux mesures expérimentales afin d'estimer la validité des prédictions de Thermo-Calc. La simulation s'arrête à 96% de fraction de solide avec une température très basse de 882°C pour le dernier liquide. En effet, le dernier liquide est prédit à une température plus basse d'environ 400°C par rapport au solidus mesuré par ATD (1265°C, ligne pointillée rouge sur la Figure 3.19 (d)). Malgré son état hors équilibre, la simulation de Scheil semble sous-estimer la température du dernier liquide mais elle confirme la tendance des profils expérimentaux EDS et WDS présentés sur la Figure 3.13. En effet, le cobalt et le chrome ségrègent dans les cœurs dendritiques à haute température et s'appauvrissent progressivement dans le liquide pendant la solidification (Figure 3.19 (a) et (b)). De même, l'enrichissement du tantale et du titane dans le liquide au cours de la solidification révèle leur ségrégation dans les zones

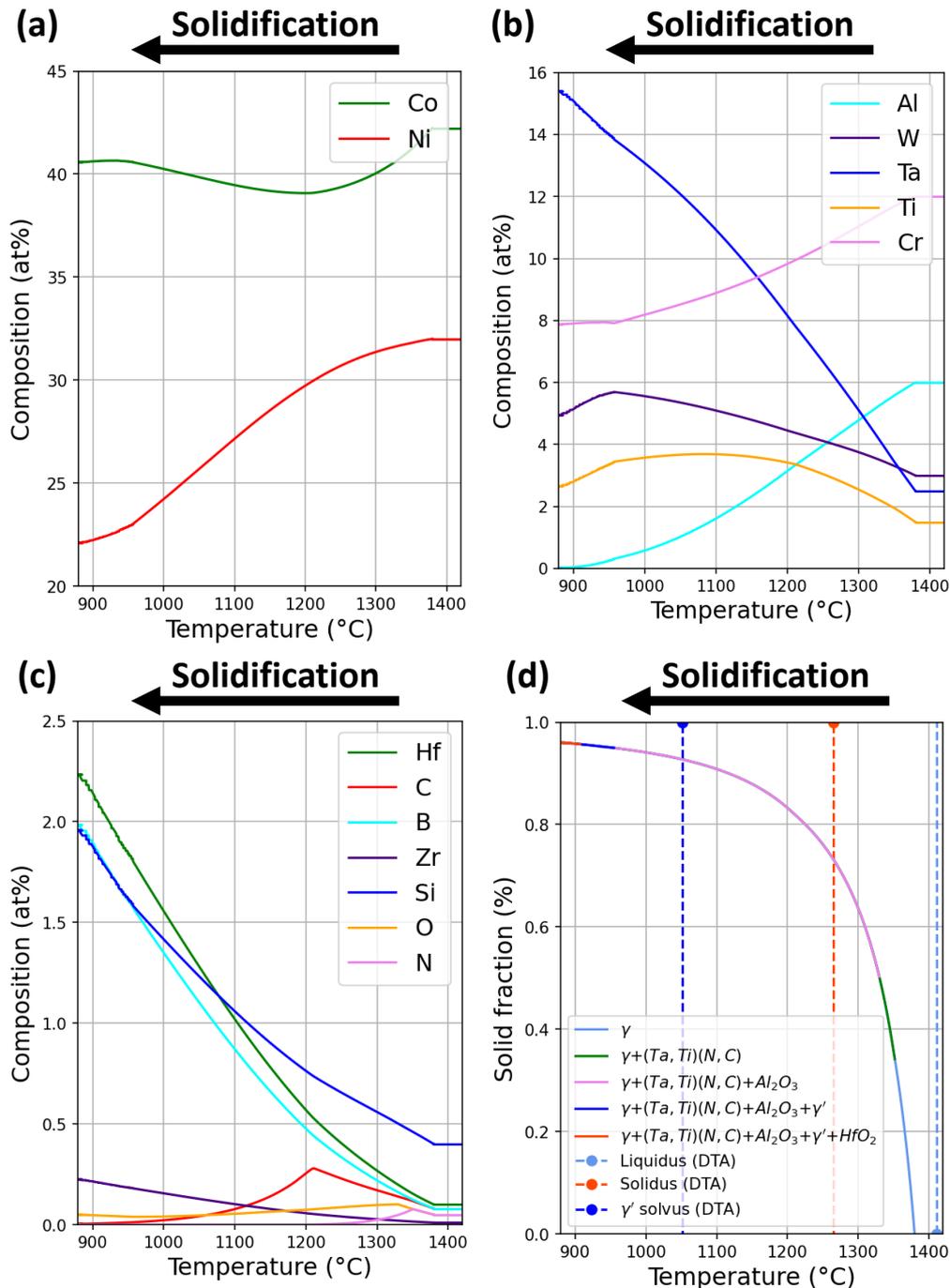


FIGURE 3.19 – (a-c) Compositions élémentaires dans le liquide de 0% (1380°C) à 96% (882°C) de la fraction solide et (d) évolution de la fraction solide et des formations de phases en fonction de la température dans l’alliage PASC0-01 (Simulation de Solidification de Scheil, Thermo-Calc en lignes pleines et mesures ATD marquées par des points et prolongées par des lignes pointillées).

interdendritiques (Figure 3.19 (b)). Cependant, cette simulation est en contradiction avec les analyses expérimentales pour le nickel et l’aluminium qui ségrègent dans les zones interdendritiques ainsi que pour le tungstène qui ségrège dans les cœurs de dendrites. Les mêmes incohérences entre simulations et mesures expérimentales ont déjà été relevées lors de la solidification de plusieurs superalliages à base de cobalt [58, 122, 128-130]. Selon la simulation, la solidification de la matrice  $\gamma$  (vers 1380°C) consomme fortement l’aluminium et le nickel contrairement au tungstène qui enrichit le liquide. La précipitation de la phase  $\gamma'$  (vers 957°C selon Thermo-Calc) conduit à un appauvrissement progressif du tungstène

dans le liquide et à un appauvrissement du nickel et de l'aluminium dans la matrice  $\gamma$ . Cela ne coïncide pas avec les observations expérimentales observées dans les échantillons de fabrication additive (Figure 3.13) peut-être en raison de la vitesse de refroidissement élevée et de la solidification rapide du procédé qui peut générer une ségrégation inversée [131]. L'utilisation d'une base de données de nickel pour simuler le système peut également expliquer l'incohérence entre les mesures expérimentales et la simulation bien que de nombreuses études sur les superalliages à base de cobalt l'utilisent (cf. chapitre 2). Par exemple, elle conduit à une sous-estimation d'environ 96°C du début de la précipitation de la phase  $\gamma'$ . Les simulations ne peuvent donc donner que des tendances et non des valeurs précises.

Comme attendu, les simulations prédisent la ségrégation dans le dernier liquide des éléments mineurs tels que le bore, le zirconium, l'hafnium et le silicium (Figure 3.19 (c)). Cela est largement retrouvé dans la littérature [1, 31, 41, 90]. Ces ségrégations peuvent expliquer la présence de précipités interdendritiques mais aussi les gradients de taille des précipités  $\gamma'$ . En effet, les micro-ségrégations en hafnium et zirconium dans le liquide résiduel peuvent aussi expliquer les gradients de taille (Figure 3.14). Ces éléments stabilisent la phase  $\gamma'$  et favorisent la formation de précipités grossiers et d'eutectiques  $\gamma$ - $\gamma'$  [20, 132]. D'autres éléments mineurs tels que l'oxygène, l'azote et le carbone ne ségrègent pas dans le tout dernier film liquide car ils contribuent à la formation de phases secondaires telles que des oxydes, nitrures ou carbures (Figure 3.19 (d)). En effet, leur composition dans le liquide augmente jusqu'à atteindre leur limite de solubilité respective. Selon la simulation Thermo-Calc, l'enrichissement en ces éléments dans le liquide provoque la précipitation d'oxydes pour 0,101 %at. d'oxygène, de nitrures pour 0,077 %at. d'azote et de carbures pour 0,279 %at. de carbone.

Ces simulations peuvent donner des pistes d'utilisation pour comprendre le mécanisme de solidification de l'alliage lors de la fabrication additive. Cependant, elles ne sont pas quantitatives et ne peuvent donner que des tendances, qui sont à valider expérimentalement pour estimer ce qui se passe pendant le refroidissement. Il est évident que ces simulations ne peuvent être découplées des observations expérimentales.

Des caractérisations fines de la précipitation interdendritique ont été menées par MET afin de les comparer avec les résultats des simulations ci-dessus. Cette précipitation est directement issue des ségrégations en éléments majeurs et de celles en éléments mineurs. Dans l'alliage PASC0-01, cette précipitation est complexe et multiphasée (Figure 3.20). Du fait des faibles fractions de précipités interdendritiques, l'acquisition de diffractogrammes de rayons X n'a pas permis d'identifier les différentes phases. Afin de pousser les caractérisations, une lame FIB a été extraite dans une zone d'intérêt comprenant plusieurs types de précipités.

Les précipités interdendritiques (PI) sont composés de plusieurs phases isolées ou imbriquées. Il y a trois types de précipités isolés, qui sont désignés par les flèches en bleu, rouge et jaune sur la Figure 3.20. Plusieurs phases imbriquées sont aussi observables. Celles-ci sont composées d'une enveloppe externe, en contraste clair HAADF et interne, en contraste gris HAADF ainsi que de noyaux sphériques eux-mêmes multiphasés. En effet, les noyaux ont une forme caractéristique de coquille de noix et semblent composés de plusieurs phases.

Afin de caractériser le plus finement possible les phases et d'effectuer une pré-sélection des phases possibles, des analyses ont été réalisées au MEB et couplées avec les simulations Thermo-Calc. Plusieurs hypothèses ont été formulées sur ces phases en présence, ce qui a permis de créer une base de données des phases les plus probables. Cette base de données a ensuite été implémentée dans ASTAR afin de pouvoir reconnaître les différentes phases interdendritiques avec leurs clichés de diffraction et d'évaluer la fiabilité de cette reconnaissance.

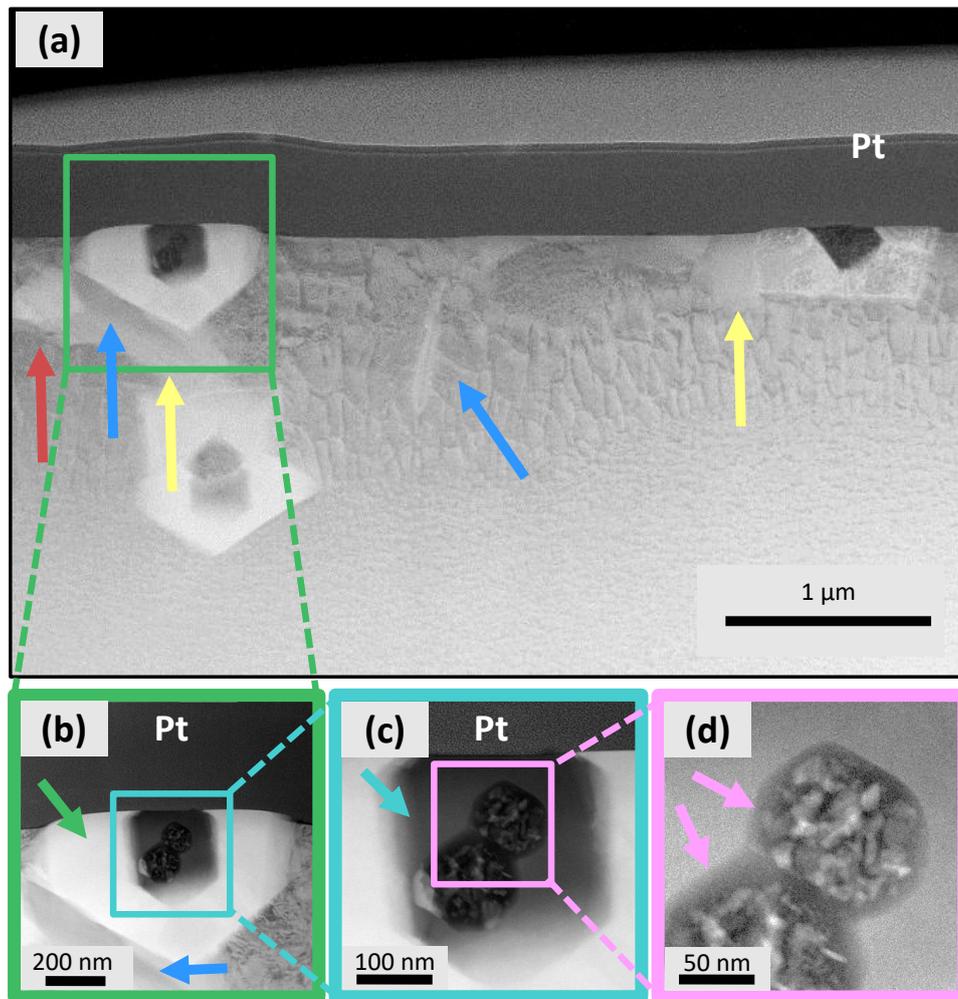


FIGURE 3.20 – (a) Précipités interdendritiques observés au MET dans l’alliage PASC0-01 à l’état brut de FA (HAADF). Les flèches rouges, bleues et jaunes indiquent les précipités isolés de type 1, 2 et 3 respectivement. (b) Zoom sur un précipité interdendritique multiphasé. (c) Zoom sur la partie centrale d’un précipité interdendritique multiphasé. (d) Zoom sur un noyau d’un précipité interdendritique multiphasé. La couche supérieure dans (a), (b) et (c) correspond à la couche de platine déposée préalablement à l’extraction FIB pour protéger la surface [133].

La reconnaissance des phases par la comparaison entre les clichés de diffraction acquis au MET et simulés par ASTAR ainsi que le couplage à des analyses EDS ont permis d’identifier les différentes phases (Figure 3.21 et 3.22).

La structure cristallographique ainsi que la composition de chaque phase ont été identifiées. Il apparaît que la structure complexe imbriquée est composée d’un cœur d’alumine et de hafnie (Figure 3.21). Cette dualité de phases dans le cœur lui donne sa spécificité morphologique en coquille de noix. Autour de ces cœurs, sont identifiés des carbonitrides de titane/tantale. Ces précipités ont une composition chimique qui évolue progressivement de TiN vers TiC puis TaC en s’éloignant des cœurs. Enfin, autour des complexes multiphasés sont observés des précipités isolés d’hafnie, des borures et des carbosulfures (Figure 3.22).

L’ordre d’apparition des précipités peut être estimé par leur position. Ainsi, les cœurs d’alumine sont présents en premier à haute température ( $> 1600^{\circ}\text{C}$ ) dans le liquide. Ces cœurs peuvent être issus soit d’oxydes résiduels présents sur les poudres initiales et non dissous ou se former à haute température. Des nitrures de titane germent ensuite autour de ces cœurs. La solubilité de l’azote dans l’alliage est faible et l’enrichissement des espaces interdendritiques en titane provoque la nucléation

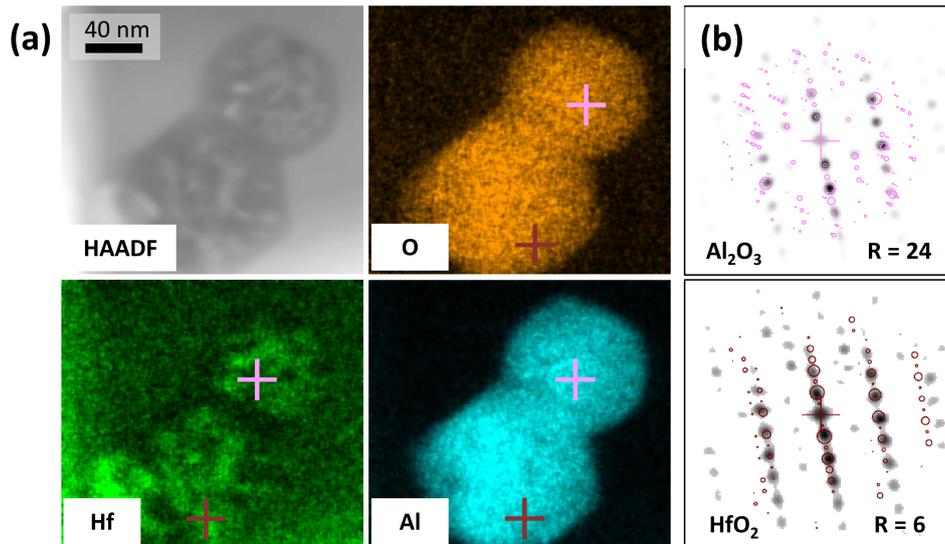


FIGURE 3.21 – Cartes (a) HAADF et élémentaires des coeurs des précipités en alumine et en hafnie. (b) Clichés de diffraction expérimentaux comparés aux Clichés simulés par ASTAR (encerclés) des zones marquées d'une croix [133].

de nitrures. Ces nitrures évoluent ensuite, au fur et à mesure du refroidissement et de la déplétion en azote, en carbures de titane plus stables que les nitrures puis en carbures de tantale. A cause de l'évolution de la composition chimique, le paramètre de maille évolue progressivement et continûment entre les nitrures et les carbures. Enfin, à plus basse température mais toujours lors de la solidification, la précipitation  $\gamma'$  apparaît sous la forme de gradients de taille en fonction des ségrégations en éléments  $\gamma'$ -gène. Les borures et les carbosulfures précipitent également en fin de solidification comme le montre leur présence au bout des bras de dendrites (Figures 3.14 et 3.23).

Même si la solidification s'est achevée, les phases interdendritiques continuent d'évoluer sous l'effet du cyclage thermique DED qui joue le rôle d'un traitement thermique intrinsèque. Lors de ce cyclage thermique, l'alumine peut être réduite par le hafnium pour former l'hafnie. Cela se produit dans une moindre mesure dans les coeurs des PI où du hafnium est présent en faible quantité dans les carbonitrures donnant la morphologie particulière des coeurs en forme de coquille de noix. Cela se produit également sur des particules d'alumine isolées et n'ayant pas servi de site de nucléation aux carbonitrures. Ces particules se retrouvant dans les espaces interdendritiques, enrichis en hafnium, sont totalement réduites en hafnie plus stable. L'intégralité du **chemin de solidification** de l'alliage PASCo-01 et la **genèse des phases interdendritiques** sont résumées sur la Figure 3.23 et détaillées dans un article publié dans *Materials Characterization* [133].

Ces observations peuvent être comparées aux simulations Thermo-Calc (Figure 3.19 (d)). Dans celles-ci, la matrice  $\gamma$  et les carbonitrures se forment en premier dans le liquide à haute température. Seulement ensuite, germe l'alumine suivie de la phase  $\gamma'$  et enfin de l'hafnie. Les sulfures ne sont pas prédits par la simulation car le soufre n'a pas été implémenté dans la version utilisée. De plus, les borures ne sont pas prédits dans le chemin de solidification bien qu'ils soient prédits à l'équilibre thermodynamique lors de simulations à l'équilibre. D'après les observations expérimentales et la localisation des phases, les simulations rencontrent leurs limites dans ces nouveaux alliages ayant des chemins de solidification complexes issus de la FA. Ces simulations servent d'outil à l'identification des potentielles phases qui précipitent mais doivent toujours être confirmées par des observations expérimentales.

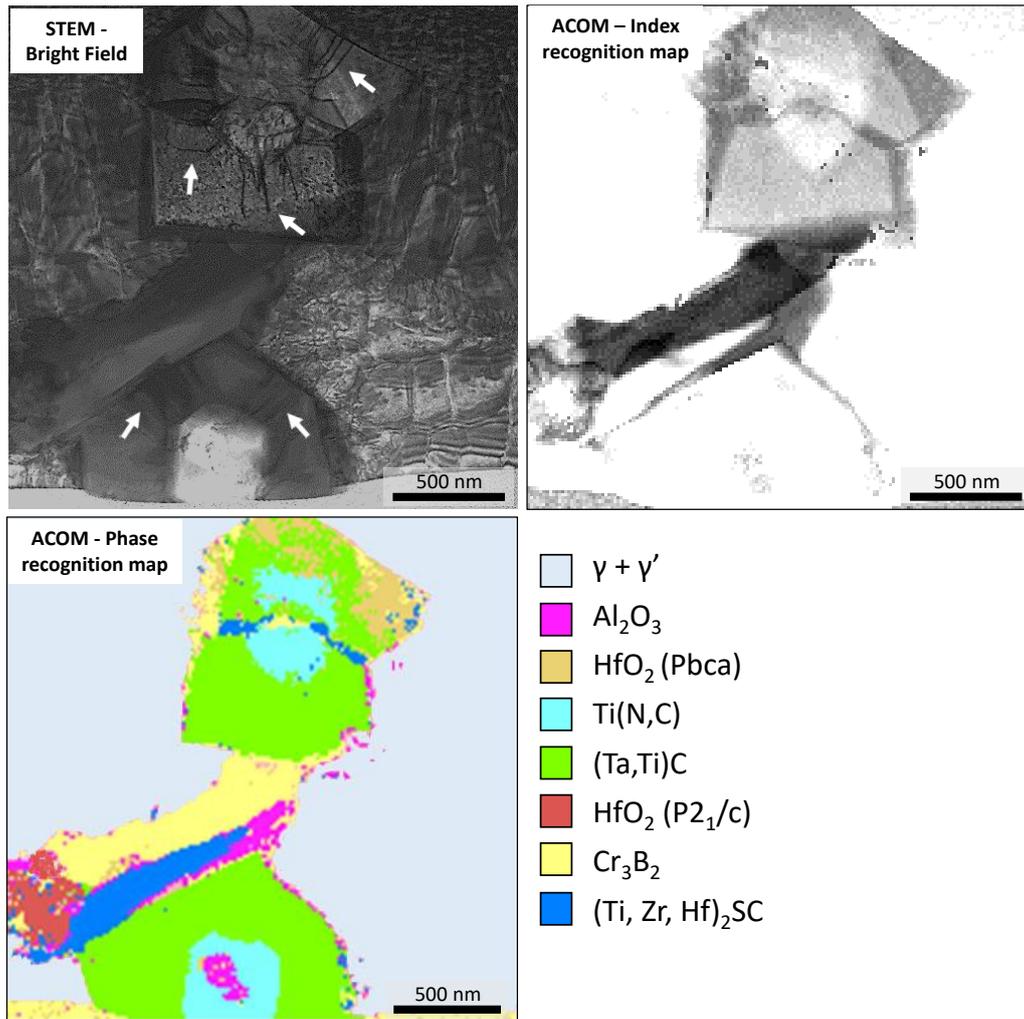


FIGURE 3.22 – Identification des différentes phases interdendritiques issues de l’élaboration DED de PASC0-01. La carte d’indice permet d’évaluer la fiabilité de la reconnaissance des phases. Plus le contraste est foncé, plus la fiabilité de l’identification des phases est faible. Les flèches blanches sur le champ clair STEM soulignent la présence de dislocations à l’intérieur des carbures [133].

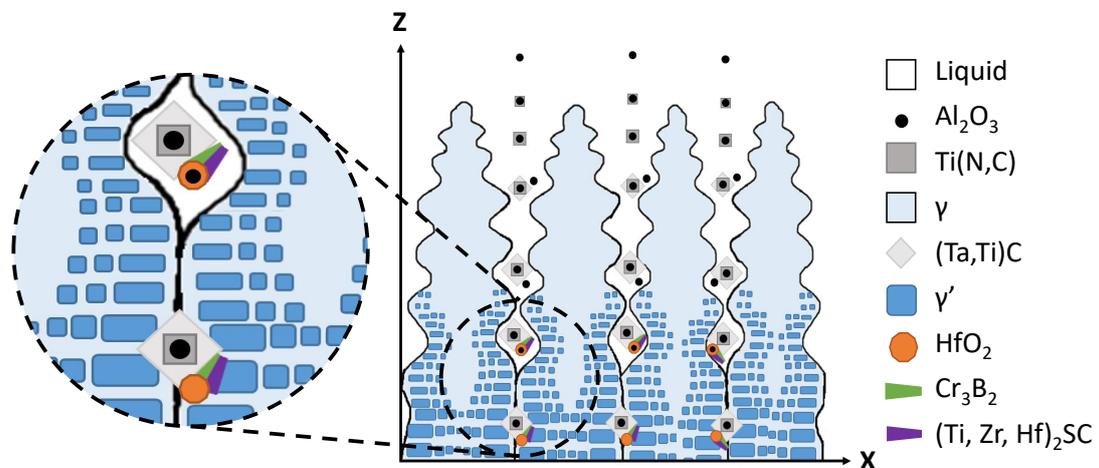


FIGURE 3.23 – Résumé du chemin de solidification du superalliage à base de cobalt PASC0-01 par DED [133].

### 3.2.3 ) Ségrégation en éléments mineurs et précipitation interdendritique dans les alliages PASC0-02 et PASC0-03

L'étude des ségrégations des éléments mineurs a également été conduite sur les alliages PASC0-02 et -03. Cependant, celle-ci a été moins poussée car les résultats obtenus sur PASC0-01 sont largement transposables. Afin de ne pas compliquer les simulations et d'affecter la convergence de celles-ci, aucun ajout d'oxygène ou d'azote n'a été implémenté dans les compositions de ces deux alliages dans Thermo-Calc. Aucun oxyde ou nitrure n'est donc susceptible d'être prédit.

#### 3.2.3.1 ) Alliage PASC0-02

Comme précédemment, le chemin de solidification de Scheil a été utilisé dans le cas de l'alliage PASC0-02 afin d'estimer les ségrégations dans le dernier liquide (Figure 3.24). A nouveau, ces simulations montrent leurs limites. En effet, la répartition des éléments majeurs ne coïncide pas exactement avec les ségrégations mesurées par EDS (Figure 3.15). Thermo-Calc prédit un enrichissement du cobalt et une déplétion en aluminium dans le dernier liquide, ce qui est en contradiction avec les mesures expérimentales. Seuls le nickel, le molybdène et le tantale semblent suivre les tendances expérimentales. Quant aux éléments mineurs, moins nombreux que dans PASC0-01, il semble que ceux-ci ségrègent dans le liquide jusqu'à atteindre leur limite de solubilité et mener à la précipitation de carbures de tantale puis de borures de molybdène pour le cas du carbone et du bore.

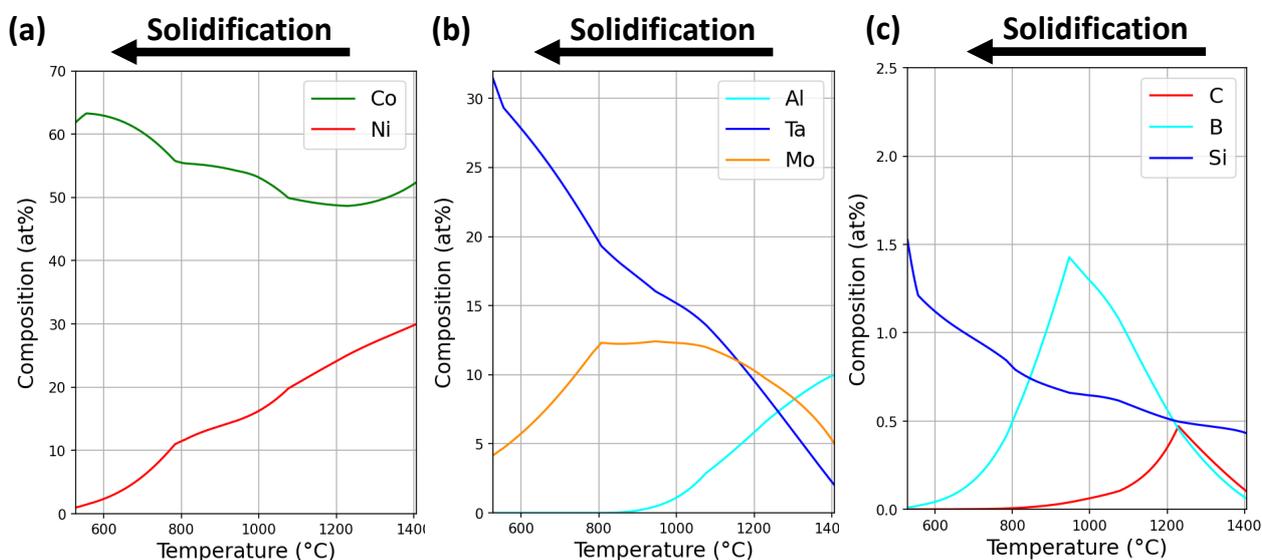


FIGURE 3.24 – (a-c) Compositions élémentaires dans le liquide de 0% (1406°C) à 96% (528°C) de la fraction solide dans l'alliage PASC0-02. Phases sélectionnées : IONIC\_LIQ, DIS\_FCC\_A1, FCC\_L12, MOB, MOB4.

Des analyses chimiques par EDS ont été réalisées sur les PI de PASC0-02, qui sont eux aussi complexes et multiphasés (Figure 3.25). Il ressort que ces précipités sont composés d'un cœur en alumine autour duquel se forme des oxydes de cuivre, pollution non désirée dans la composition chimique de PASC0-02. L'enveloppe externe des PI semble être composée de carbures de tantale ainsi que de précipités riches en molybdène, potentiellement des borures. Le bore n'a pas pu être mesuré par EDS mais un parallèle peut être réalisé avec les borures de chrome observés dans PASC0-01. En effet, le molybdène appartient à la même colonne du tableau périodique que le chrome et est donc susceptible

d'avoir un comportement similaire vis-à-vis du bore qui est aussi présent dans PASC0-02. De plus, ces deux éléments sont connus pour former des borures dans les superalliages à base de nickel [134].

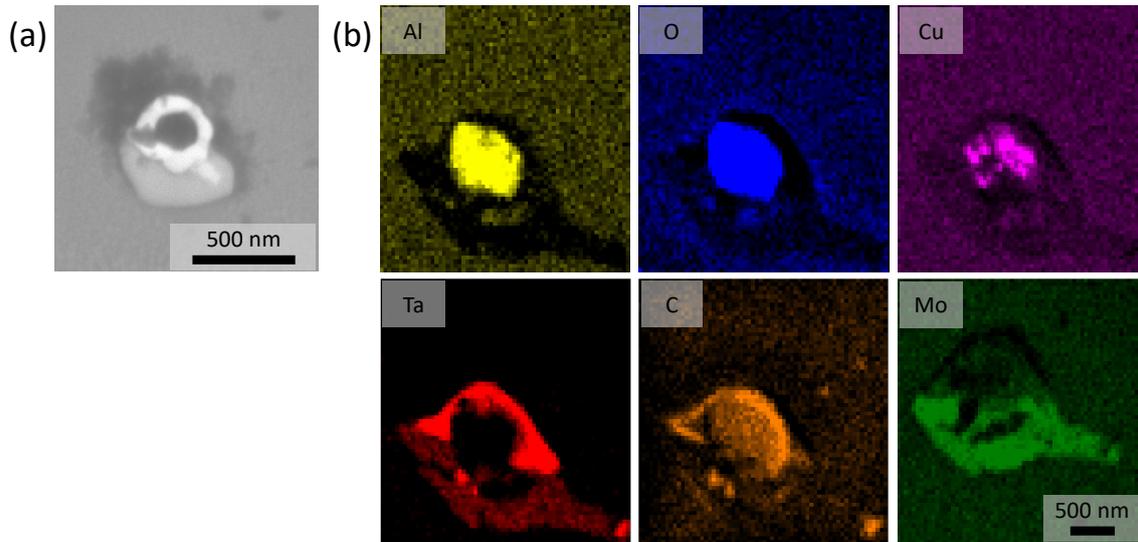


FIGURE 3.25 – (a) Précipités interdendritiques de PASC0-02 observés au MEB (MEB-BSE). (b) Cartes chimiques élémentaires des PI de PASC0-02 (MEB-EDS).

Grâce à la position des différentes phases, on peut estimer l'ordre de précipitation des phases tout comme dans PASC0-01. Comme précédemment, des oxydes d'aluminium sont apparus en premier dans le liquide. Ces oxydes ont fait office de sites de nucléation pour d'autres phases comme les carbures de tantale. Puis, en fin de solidification, les borures de molybdène ont germé autour des précipités déjà formés. On peut noter le fait que des oxydes de cuivre sont aussi présents dans les cœurs des PI. Ceux-ci proviennent vraisemblablement du molybdène. En effet, un sous-produit de l'extraction du molybdène est le cuivre, qui est donc présent à l'état de trace dans les poudres de molybdène utilisées pour élaborer les alliages. Lors de la solidification en FA, le cuivre ségrège au niveau des espaces interdendritiques et devient détectable par les appareils de mesure. Leur position dans les cœurs des PI indique que les oxydes de cuivre, comme ceux d'aluminium, ont pu se former dans les premiers instants de la solidification ou sont issus d'oxydes non refondus s'étant agglomérés pour former des sphères.

Une partie des observations expérimentales est bien prédite par Thermo-Calc comme c'est le cas de la précipitation interdendritique observée dans PASC0-02. En effet, les carbures de tantale et les borures de molybdène ont bien été simulés lors de la solidification. Cependant, ce n'est pas le cas des ségrégations en éléments majeurs. Cet outil permet de confirmer une partie des observations et montre une utilité dans l'obtention de tendances lors de la solidification. Cependant, cela est à nuancer avec les résultats des simulations sur l'alliage PASC0-01.

### 3.2.3.2 ) *Alliage PASC0-03*

Dans l'alliage PASC0-03, la précipitation est moins complexe puisque l'on observe uniquement une microstructure biphasée  $\gamma/\gamma'$  dans l'état brut de FA. Les simulations du chemin de solidification de Scheil permettent à nouveau de prédire les évolutions de concentrations dans le liquide (Figure 3.26).

Les simulations modélisent assez mal les ségrégations puisque les tendances simulées du nickel, de l'aluminium et du tungstène sont opposées à celles mesurées expérimentalement. Seul le cobalt est correctement prédit dans les cœurs de dendrite. Quant aux éléments mineurs, on peut remarquer que le dernier film liquide en est très enrichi. Thermo-Calc prédit l'apparition de carbures de tungstène

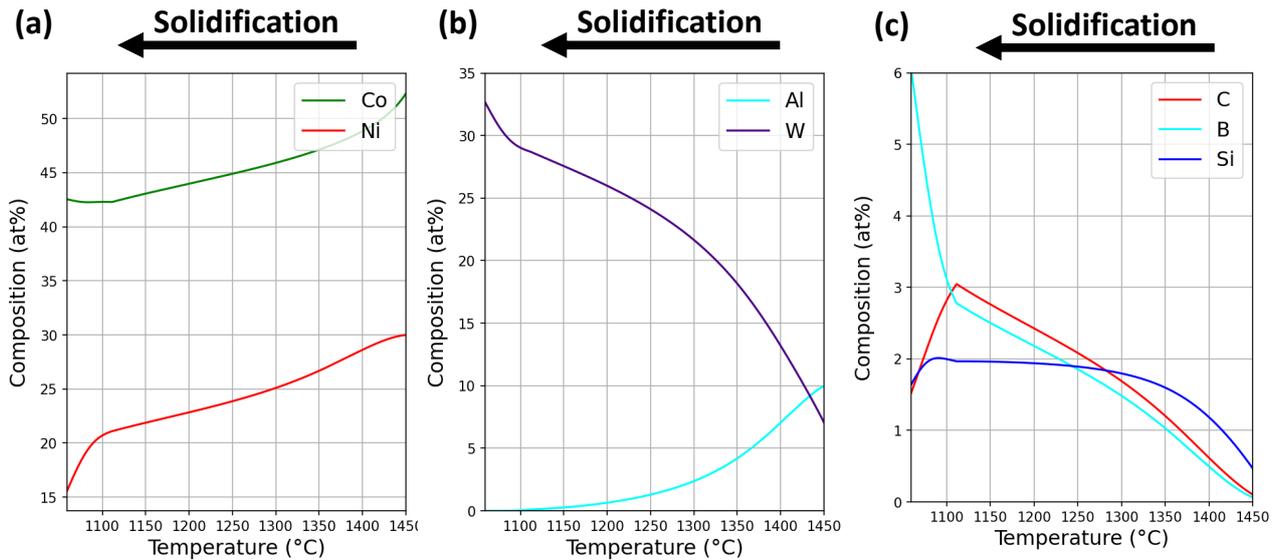


FIGURE 3.26 – (a-c) Compositions élémentaires dans le liquide de 0% (1450°C) à 96% (1059°C) de la fraction solide dans l'alliage PASC0-03. Phases sélectionnées : LIQUID, DIS\_FCC\_A1, FCC\_L12.

alors qu'aucun PI n'est observé dans PASC0-03. Cette différence entre la simulation et l'expérimental peut être due à la mauvaise prédiction de la ségrégation en tungstène (Figure 3.26 (b)). En effet, cet élément a été observé comme ségrégeant dans les cœurs de dendrite (Figure 3.15), il n'enrichit donc pas le dernier liquide. La précipitation des carbures de tungstène peut donc être inhibée et donc non observée expérimentalement. De plus, comme aucun PI n'est observé, tous ces éléments mineurs sont présents aux espaces interdendritiques en solution solide.

Le Tableau 3.12 résume les différentes **ségrégations** entre les **cœurs de dendrites** (CD) et les **espaces interdendritiques** (EI) ainsi que les évolutions de **précipitation** observées dans les trois alliages. Dans ce tableau, les ségrégations en éléments majeurs sont issues des mesures EDS/WDS expérimentales et donc fiables. Quant aux ségrégations en éléments mineurs, celles-ci proviennent des simulations Thermo-Calc car non mesurables par EDS/WDS.

Alliage	Éléments majoritairement dans les CD	Éléments majoritairement dans les EI	Évolution des tailles des précipités $\gamma'$	PI
PASC0-01	Co, W, Cr	Ni, Al, Ta, Ti, Hf, C, B, Zr, Si	↗ taille des CD vers les EI	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{HfO}_2$ , $(\text{Ta},\text{Ti})(\text{N},\text{C})$ , $\text{Cr}_3\text{B}_2$ , $(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})_2\text{SC}$
PASC0-02	Co, Ni	Al, Mo, Ta, C, B, Si	↗ taille des CD vers les EI	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , TaC, $\text{Mo}_3\text{B}_2$
PASC0-03	Co, W	Ni, Al, C, B, Si	↘ taille des CD vers les EI	non observés

TABLE 3.12 – Tableau récapitulatif des ségrégations et des précipitations observées dans les alliages PASC0 dans l'état brut de DED. Les ségrégations en Co, Ni, Al, W, Ta, Ti, Cr proviennent de mesures expérimentales (EDS/WDS). Les ségrégations en Hf, C, B, Zr, Si proviennent des simulations Thermo-Calc (*Scheil Solidification Path*).

### 3.3 ) Effet des traitements thermiques post-FA sur la microstructure

Afin d'estimer les potentielles évolutions de la structure granulaire, d'optimiser le cycle de précipitation de la phase durcissante mais aussi de s'affranchir des défauts et de la précipitation particulière issus de l'élaboration, différents traitements thermiques ont été appliqués sur les échantillons bruts de FA. Les choix des températures de ces traitements prennent en compte les températures caractéristiques des alliages PASCo. Ces températures sont résumées dans le Tableau 3.13.

Alliage	Solvus $\gamma'$ (°C)	Solidus (°C)	Liquidus (°C)
PASCo-01	1051	1270	1409
PASCo-02	1031	1321	1417
PASCo-03	1042	1384	1475

TABLE 3.13 – Tableau récapitulatif des différentes températures caractéristiques des alliages PASCo. Ces températures sont issues d'analyses ATD lors du chauffage sur des échantillons coulés [112].

Les traitements thermiques appliqués ainsi que les différents refroidissements sont résumés dans le tableau 3.14. Le traitement TTH correspond à un traitement thermique à une température supersolvus (supérieure à la température de solvus) pour la phase  $\gamma'$  alors que le traitement 2A correspond à un double revenu à des températures subsolvus (inférieures à la température de solvus). Le refroidissement *FOUR* correspond à un refroidissement lent obtenu en coupant l'alimentation du four (refroidissement de l'ordre de 7,5 K/min, mesuré par un thermocouple). Le refroidissement *EG* correspond à un refroidissement rapide obtenu par une trempe à l'eau glacée en sortie de four (refroidissement de l'ordre de 410 K/min, mesuré par un thermocouple).

Référence	Traitement d'homogénéisation	Premier revenu	Second revenu
FA	-	-	-
FA+TTH	1200°C/1h/Four	-	-
FA+TTH-Long	1200°C/24H/EG	-	-
FA+TTH+2A	1200°C/1h/Four	850°C/24h/EG	700°C/24h/EG
FA+2A	-	850°C/24h/EG	700°C/24h/EG

TABLE 3.14 – Tableau récapitulatif des différents traitements thermiques appliqués aux échantillons brut de FA des échantillons PASCo.

Les objectifs des différents traitements thermiques du Tableau 3.14 sont les suivants :

- Évaluer l'évolution de la taille des grains en fonction de la durée du maintien dans le domaine monophasé  $\gamma$  (comparaison entre FA+TTH et FA+TTH-Long).
- Homogénéiser l'alliage, garantir une homogénéité chimique la précipitation de la phase  $\gamma'$ , et évaluer la stabilité de la précipitation interdendritique (si présente) (comparaison entre FA+TTH et FA+TTH-Long).
- Optimiser la précipitation de la phase  $\gamma'$ . Le traitement FA+TTH+2A est issu d'une étude réalisée à l'ONERA sur les alliages PASCo [112]. Il conduit au maximum de durcissement en optimisant la taille et la fraction des précipités de phase  $\gamma'$  (*via* un refroidissement lent suite à l'homogénéisation et un double revenu subsolvus).
- Évaluer l'influence des ségrégations détaillées précédemment sur l'évolution de la précipitation  $\gamma'$ . Pour cela, aucun traitement d'homogénéisation en condition supersolvus n'est appliqué préa-

ablement aux deux revenus (traitement FA+2A).

Dans la première partie, l'effet de différents traitements thermiques sur la structure granulaire constituant les échantillons à l'état brut de FA est évalué. Dans ce paragraphe, les mécanismes à l'œuvre dans ces évolutions microstructurales sont également investigués. Dans la seconde partie, l'effet des traitements thermiques est examiné au regard de l'optimisation de la précipitation de la phase durcissante.

### 3.3.1 ) *Évolution de la structure granulaire avec différents traitements thermiques*

Lors de la FA, la microstructure granulaire obtenue à l'état brut de FA est souvent très texturée et colonnaire. Cependant, des traitements thermiques dans des gammes de températures supersolvus peuvent permettre de faire évoluer la taille et la morphologie des grains. Des échantillons présentant des microstructures colonnaires et texturées brutes de FA ont donc été sélectionnés pour cette étude. Ces divers échantillons des trois alliages ont ensuite été traités thermiquement.

#### 3.3.1.1 ) *Effet d'un chemin de traitements thermiques classiques menant au maximum de durcissement*

Les alliages ont d'abord été traités thermiquement *via* un chemin classique [112]. En premier lieu, est réalisée une homogénéisation chimique de l'alliage à une température supersolvus suivie d'un refroidissement lent pour faire germer une première population de précipités  $\gamma'$ . En second lieu, un double revenu à des températures subsolvus est effectué pour faire croître la première population de précipité  $\gamma'$  et faire germer puis croître une seconde population dans les couloirs de matrice  $\gamma$  [4].

#### **PASCo-01**

Dans l'alliage PASCo-01, les échantillons sélectionnés pour cette partie ont une microstructure brute de FA très texturée selon le sens de fabrication et les directions  $\langle 001 \rangle$  (Figure 3.27). Les grains sont fins et colonnaires et aucun grain équiaxe n'est observé entre les couches du fait de la forte énergie volumique transmise au matériau lors de la FA. A la suite du FA+TTH, la microstructure évolue, les grains colonnaires ne sont plus autant discernables et la texture diminue. Cette évolution de microstructure se poursuit avec l'ajout d'un double revenu et le traitement FA+TTH+2A. Les grains diminuent en taille bien que la texture reste proche de celle mesurée après le FA+TTH. Bien que la texture diminue suite aux traitements thermiques, les échantillons conservent une direction cristallographique privilégiée et très marquée. La diminution de la texture et l'évolution de la morphologie des grains semblent être limitées par la présence de fissures dans le matériau (Figure 3.27). A proximité de ces fissures, la croissance des grains est donc bloquée, et ceux-ci conservent leur orientation brute de FA.

#### **PASCo-02**

Dans l'alliage PASCo-02, les échantillons sélectionnés ont eux-aussi une microstructure brute de FA très texturée selon le sens de fabrication et les directions  $\langle 001 \rangle$  (Figure 3.28). On observe aussi des grains colonnaires en zigzag dus à la stratégie de dépôt qui modifie la direction du gradient thermique au cours de l'élaboration. De plus par rapport à PASCo-01, on remarque que la largeur des grains est plus importante dans PASCo-02. Cette différence peut être expliquée par la présence de précipités interdendritiques en très grand nombre dans PASCo-01 comparativement à PASCo-02, ce qui bloque la croissance des grains en largeur lors de la solidification [72]. Avec l'application de traitements ther-

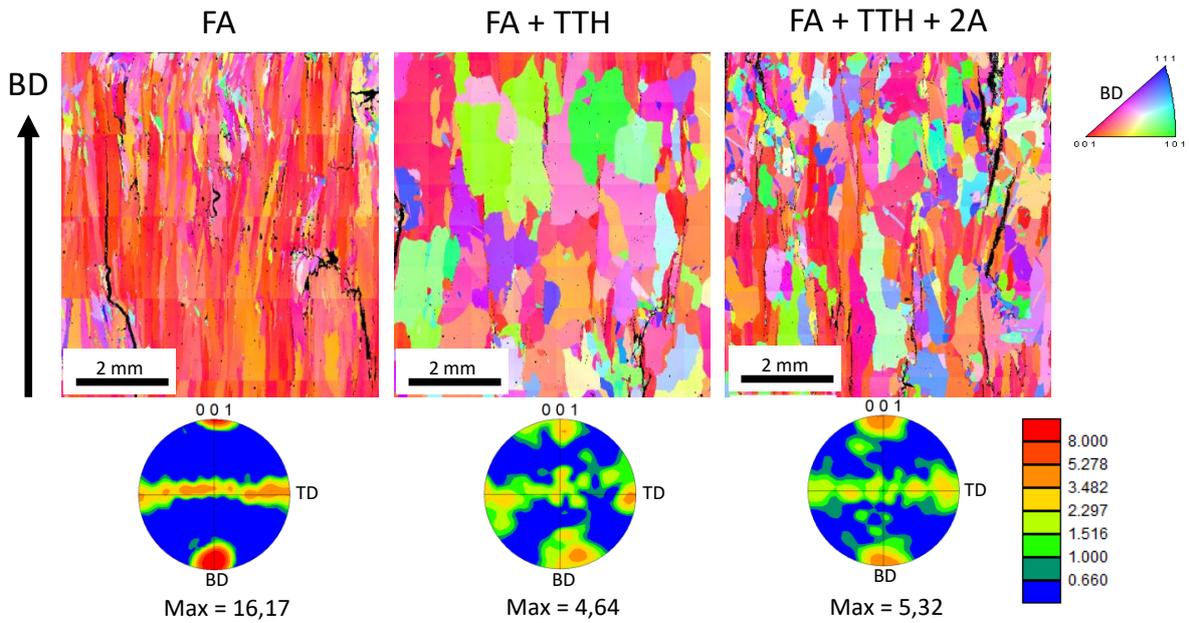


FIGURE 3.27 – Évolution de la microstructure de l’alliage PASCo-01 à la suite de différents traitements thermiques (Poly-Shape, paramétrie P1-WP : 2000 W, 900 mm/min, 12 g/min) (figures de pôles inverses suivant le sens de fabrication et figures de pôles, MEB-EBSD).

miques, les grains colonnaires sont remplacés par des grains équiaxes plus petits. Ces grains diminuent en taille avec le FA+TTH puis le FA+TTH+2A. De plus, on peut noter l’apparition de macles suite aux traitements d’homogénéisation à 1200°C, contrairement à PASCo-01. De même, la texture diminue avec l’application d’un FA+TTH puis continue de diminuer avec l’ajout d’un double revenu à plus basse température (FA+TTH+2A). La diminution de la texture et l’évolution de la morphologie des grains ne sont plus limitées par la présence de fissures.

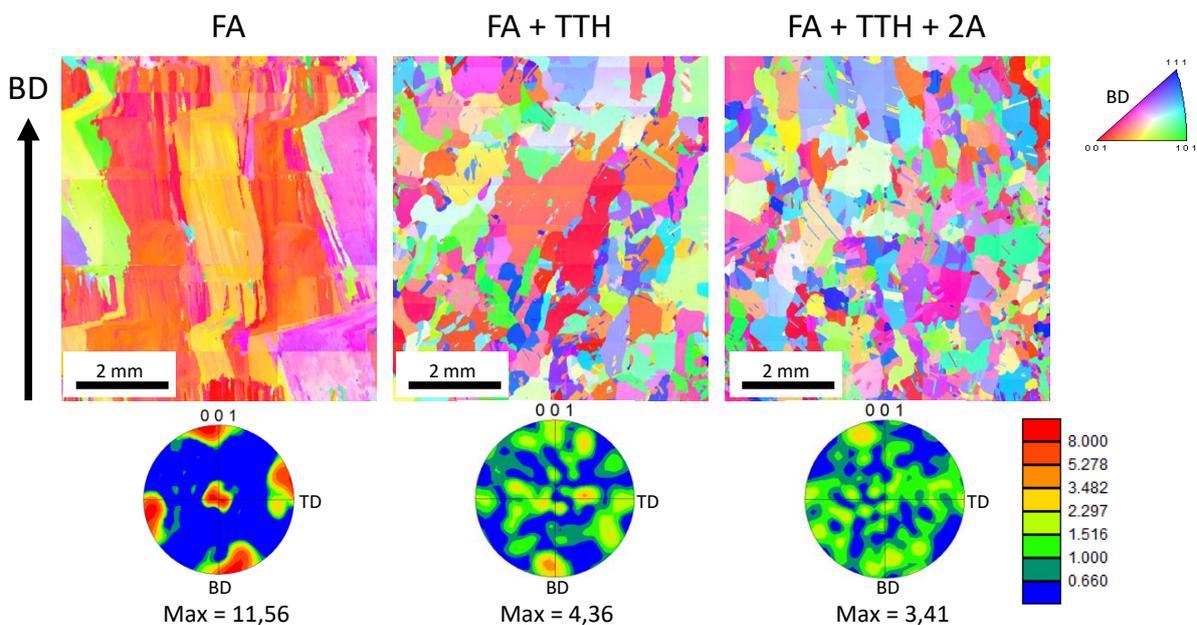


FIGURE 3.28 – Évolution de la microstructure de l’alliage PASCo-02 à la suite de différents traitements thermiques (Poly-Shape, paramétrie P2-WP : 1900 W, 1000 mm/min, 12 g/min) (figures de pôles inverses suivant le sens de fabrication et figures de pôles, MEB-EBSD).

### PASCo-03

Dans le dernier alliage, PASCo-03, les paramètres procédé utilisés pour les échantillons sélectionnés conduisent à une énergie linéique plus faible que pour les deux alliages précédents (Figure 3.29). Cela conduit à une microstructure brute de FA légèrement moins texturée que pour PASCo-01 ou -02. Cependant, des grains colonnaires sont tout de même observés mais avec une figure de pôles légèrement différente par rapport aux alliages précédents. En effet, les directions cristallographiques  $\langle 001 \rangle$  se retrouvent légèrement désaxées par rapport à la direction de fabrication, ce qui est dû à un bain de fusion moins large qu'avec les jeux de paramètres des autres alliages. Là encore, l'application de traitements thermiques induit une diminution de la texture et de la longueur des grains. Les grains colonnaires sont remplacés par des grains équiaxes dont certains sont maclés. On observe aussi que dans l'alliage PASCo-03, deux populations de grains semblent émerger suite aux traitements : une population de petits grains équiaxes et une population de gros grains ayant une croissance rapide et anormale sur les bords des échantillons traités thermiquement.

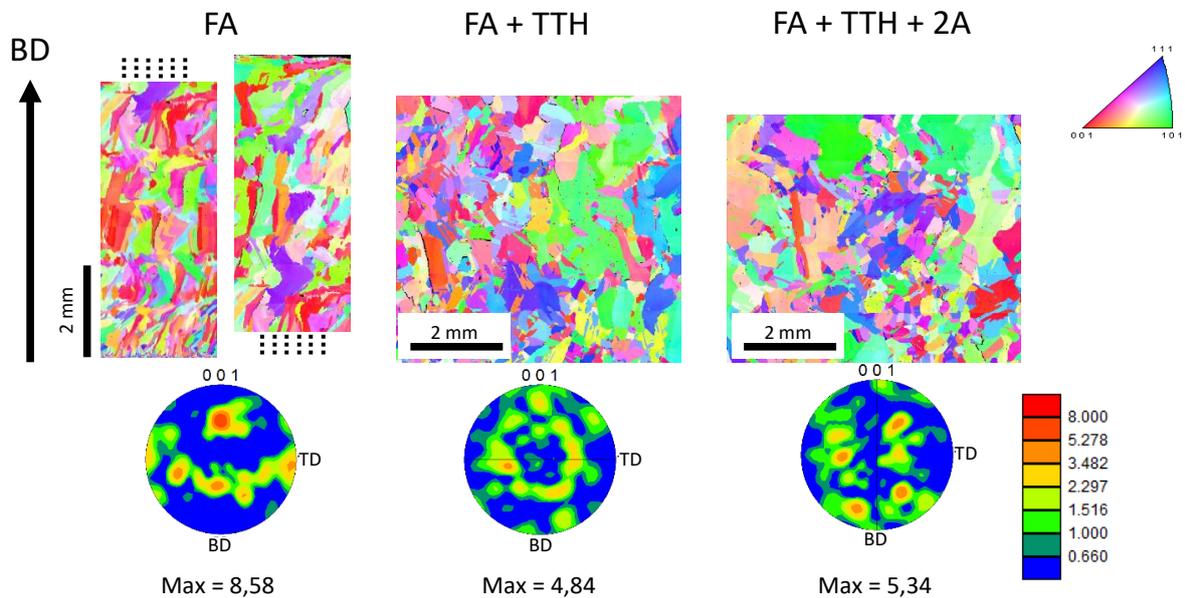


FIGURE 3.29 – Évolution de la microstructure de l'alliage PASCo-03 à la suite de différents traitements thermiques (Poly-Shape, paramétrie 209 : 688 W, 375 mm/min, 5 g/min) (figures de pôles inverses suivant le sens de fabrication et figures de pôles, MEB-EBSD). Les lignes en pointillées indiquent les zones se prolongeant.

#### 3.3.1.2 ) Mécanisme décrivant les évolutions de la structure granulaire

La fabrication additive mène à des microstructures caractéristiques souvent texturées et colonnaires. En fonction des applications, il est parfois intéressant d'obtenir des microstructures équiaxes isotropes ou au contraire de tirer avantages des microstructures anisotropes issues de la FA. Dans le second cas, il peut être intéressant de conserver la microstructure brute fabrication additive tout relaxant les contraintes accumulées lors du procédé. Il est donc nécessaire de comprendre les mécanismes agissant sur la structure granulaire lors des traitements thermiques afin d'optimiser les microstructures en fonction des applications.

#### Identification du mécanisme

Afin d'évaluer le phénomène de recristallisation, des cartes GOS ont été réalisées sur les différents

échantillons, permettant de mesurer la désorientation angulaire moyenne de tous les pixels d'un grain par rapport à l'orientation moyenne du grain. Cela est illustré pour PASCo-02 (Figure 3.30) et est transposable aux autres échantillons.

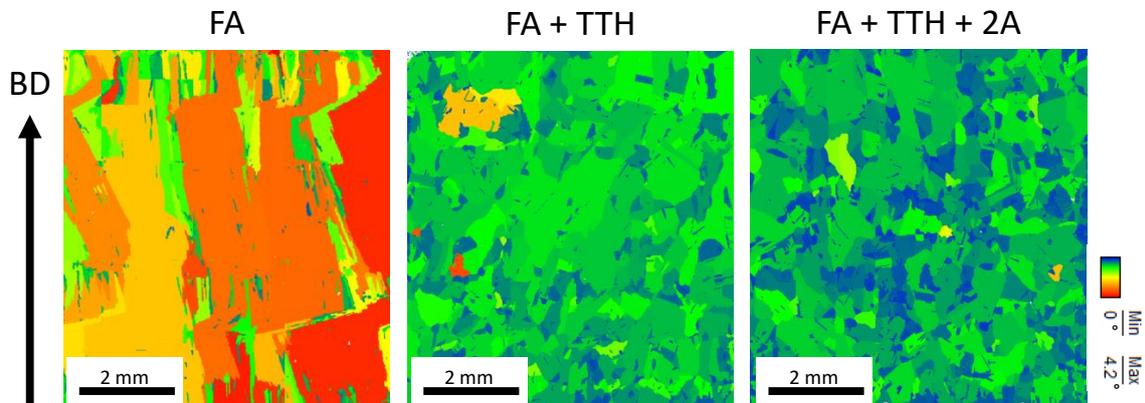


FIGURE 3.30 – Évolution de la microstructure et des désorientations angulaires GOS de l'alliage PASCo-02 à la suite de différents traitements thermiques (Poly-Shape, paramétrie P2-WP : 1900 W, 1000 mm/min, 12 g/min) (MEB-EBSD).

La microstructure brute de FA est très texturée avec de gros et longs grains colonnaires. Ceux-ci présentent des valeurs de GOS élevées provoquées par des rotations du réseau cristallin lors de la mise en épitaxie mais aussi à cause des contraintes thermiques. De plus, la taille importante des grains et donc le nombre important de pixels le composant accentuent artificiellement la valeur du GOS. Avec l'application d'un traitement thermique supersolvus, la mobilité des joints de grains et leur réarrangement sont favorisés. Les nouveaux grains qui apparaissent sont caractérisés par une valeur de GOS moins élevée. Cette évolution se poursuit avec l'application d'un double revenu post-traitement d'homogénéisation. De nouveaux grains ayant de faibles désorientations internes, se traduisant par une faible valeur de GOS, sont observés.

Afin d'identifier les mécanismes à l'oeuvre lors de l'évolution de la microstructure granulaire sous l'effet des traitements thermiques, des cartes de GOS et KAM avec un pas d'acquisition plus faible ont été obtenues sur PASCo-02 (Figure 3.31).

Sur ces cartes, on peut évaluer les désorientations intragranulaires à l'échelle locale (KAM) et à l'échelle du grain (GOS). On peut voir que l'échantillon brut de FA a des valeurs de KAM élevées, ce qui met en évidence une forte densité de dislocations géométriquement nécessaires pour accommoder les distorsions du réseau cristallin induites par les contraintes thermiques. La carte KAM révèle la microstructure fine issue de la solidification à travers l'accumulation de dislocations au niveau des espaces interdendritiques révélant les dendrites. On peut voir que chaque dendrite est légèrement désorientée par rapport à ses voisines, ce qui crée des désorientations locales (KAM) mais aussi à l'échelle du grain (GOS) en accumulant les désorientations entre chaque dendrite. Les traitements thermiques supersolvus permettent d'effacer la structure dendritique de solidification et favoriser le réarrangement des dislocations, ce qui a pour effet de fortement diminuer la valeur du KAM ainsi que celle du GOS. Cependant, certaines zones restent localement désorientées et vont continuer d'évoluer avec le double revenu. Leurs dislocations vont se réarranger et encore réduire la valeur du KAM et celle du GOS mais dans une moindre mesure.

Avec l'application de ces traitements thermiques supersolvus, les échantillons semblent subir une restauration suivie d'une migration des joints de grains due à un mécanisme de type *Strain Induced*

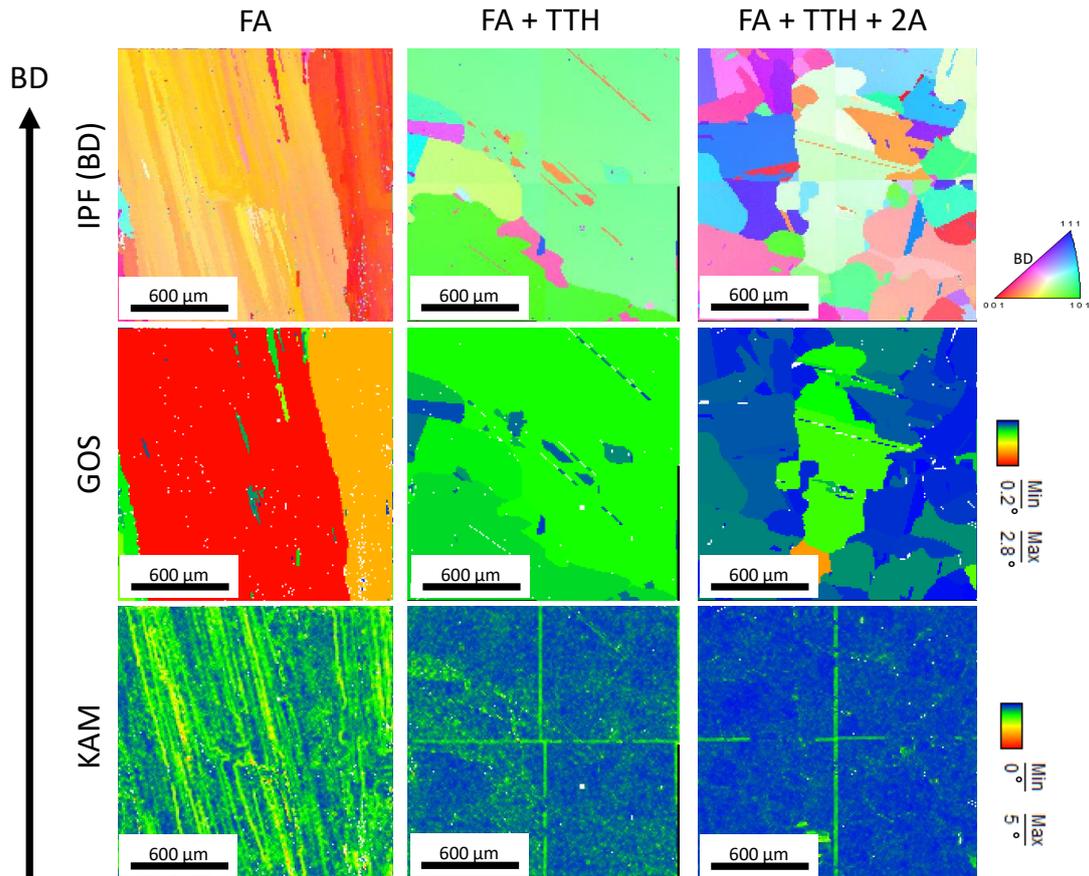


FIGURE 3.31 – Figures de pôles inverses suivant le sens de fabrication, cartes de GOS et de KAM de l’alliage PASC0-02 à la suite de différents traitements thermiques (Poly-Shape, paramétrie P2-WP : 1900 W, 1000 mm/min, 12 g/min) (MEB-EBSD).

*Grain Boundary migration* (SIBM). En effet, dans l’échantillon brut de FA, les désorientations se localisent au niveau des espaces interdendritiques à l’intérieur des grains. Cela est visible dans PASC0-02 brut de FA, où la désorientation est clairement localisée sur les joints interdendritiques (Figure 3.32). Ces désorientations sont issues à la fois des légères désorientations entre les dendrites d’un même grain lors de leur solidification, et des contraintes résiduelles d’origine thermique. Lors du traitement supersolvus, l’apport d’énergie thermique, combiné à l’énergie emmagasinée dans la microstructure, est suffisant pour favoriser le mouvement des dislocations et leur réarrangement. Dans un premier temps, les dislocations des échantillons bruts de FA se réorganisent : une partie est éliminée en étant absorbée par les joints de grains ou en s’annihilant par paire ; une autre partie se recombine et se réorganise en sous-joints de grains afin de réduire l’énergie du système. Puis, dans un second temps, les sous-joints de grains évoluent et se transforment progressivement en joints de grains en effectuant des rotations cristallines. Cela modifie la taille des grains et leur morphologie<sup>2</sup>. Cependant, il ne semble pas y avoir de germination de nouveaux grains avec les traitements thermiques.

Cela est à distinguer du procédé L-PBF, où la recristallisation, en termes de réorganisation morphologique des grains, n’est pas systématiquement observée. Certaines stratégies promeuvent cette évolution de microstructure au cours de la FA mais la structure colonnaire peut être conservée après les traitements thermiques en L-PBF [135].

2. Dans la suite du manuscrit, afin de simplifier le discours, l’évolution de la structure granulaire sous l’effet des traitements thermiques sera désignée par le terme recristallisation.

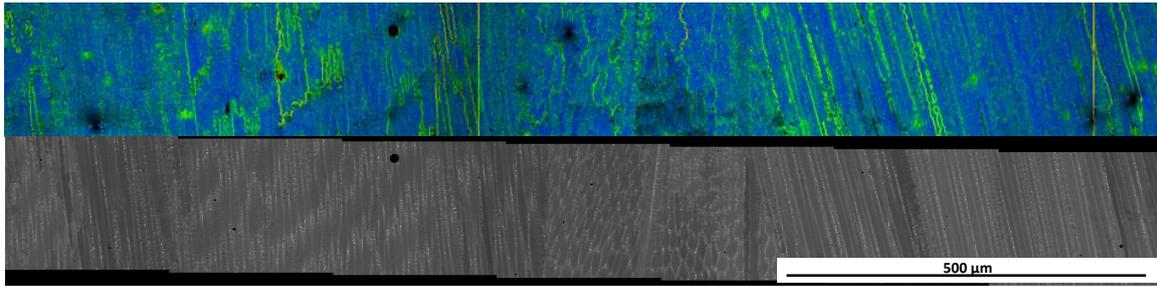


FIGURE 3.32 – Cartes KAM et image en mode BSE de l’alliage PASCo-02 dans l’état brut de FA (Poly-Shape, paramétrie P2-WP : 1900 W, 1000 mm/min, 12 g/min).

### Restauration et recristallisation

Afin de différencier les effets du traitement thermique d’homogénéisation et des doubles revenus sur la microstructure, les deux traitements ont été séparés. De plus, le temps de l’homogénéisation a été augmenté à 24h afin de se rapprocher de l’équilibre et de la recristallisation complète par migration des joints de grains. Les résultats sont d’abord présentés sur PASCo-01 (Figure 3.33).

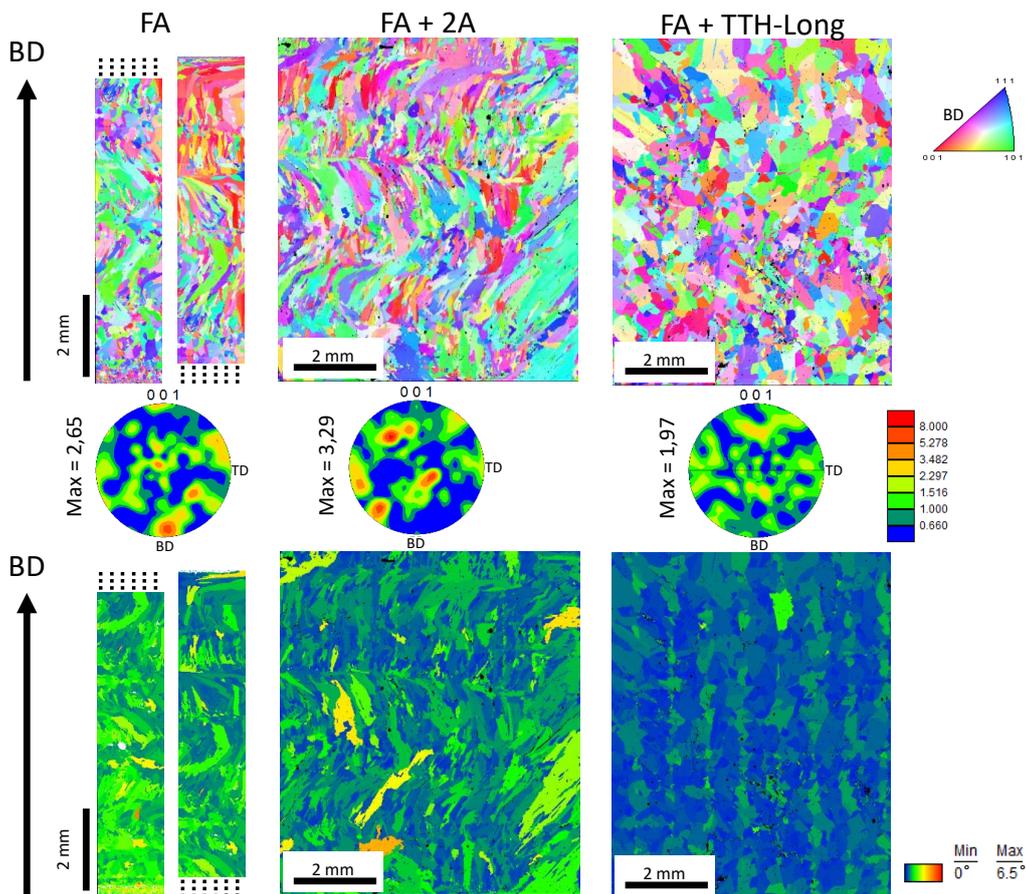


FIGURE 3.33 – Figures de pôles inverses suivant le sens de fabrication, figures de pôles et cartes GOS de l’alliage PASCo-01 à la suite de différents traitements thermiques (Poly-Shape, paramétrie 219 : 1100 W, 600 mm/min, 8 g/min) (MEB-EBSD).

Les observations sur les deux traitements thermiques dissociés confirment les mécanismes précédemment évoqués. Le traitement thermique FA+2A ne provoque pas de recristallisation, la taille et la morphologie des grains sont conservées par rapport à l’état brut de FA. De plus, il n’y a pas de diminu-

tion de la texture suite à l'application de ce traitement, il n'y a donc pas de germination de nouveaux grains par des rotations cristallines de joints de grains. Cependant, le GOS diminue par rapport à l'état brut de FA. Cela traduit le fait qu'une partie des dislocations a été éliminée, le matériau a commencé sa restauration avec ces traitements à basse température. Une partie des contraintes résiduelles est relaxée.

Avec l'augmentation de la température de traitement, le processus de restauration est couplé à de la recristallisation par migration des joints de grains comme décrit précédemment. La taille des grains diminue, leur morphologie évolue et la texture diminue. La valeur de GOS est grandement diminuée par la transition de sous joints de grains vers de véritables joints de grains. Ce réarrangement des joints de grains donnant naissance à plusieurs grains équiaxes à partir d'un seul grain colonnaire semble être encore visible sur les cartes GOS. En effet, l'arrangement des grains semble être aligné le long de la direction de fabrication révélant l'ancienne microstructure colonnaire (Figure 3.33).

L'évolution des valeurs du GOS permet de traduire l'évolution de la microstructure avec les traitements thermiques. L'ensemble des traitements thermiques a été testé sur deux échantillons de PASCo-03 (Figure 3.34).

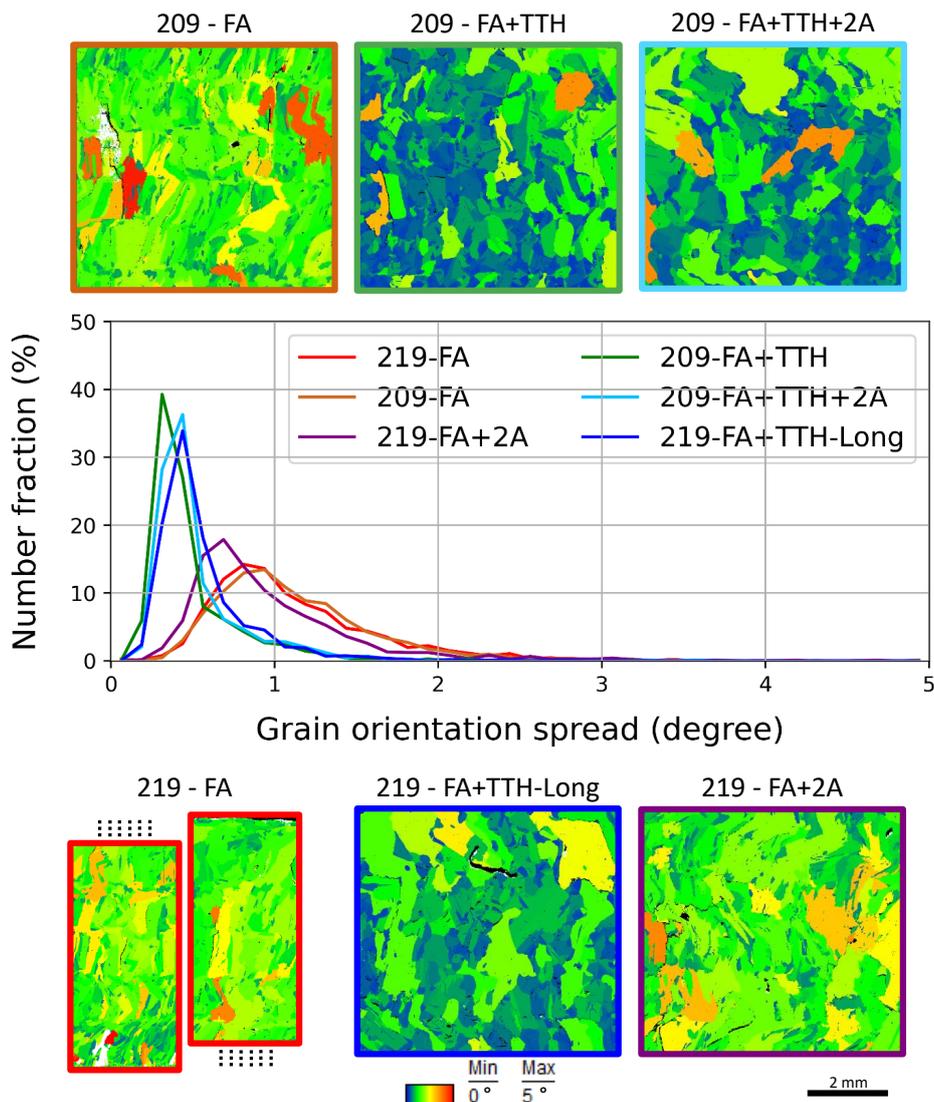


FIGURE 3.34 – Distribution des valeurs du GOS dans des échantillons de PASCo-03 ayant subi différents traitements thermiques (Poly-Shape, jeux de paramètres 209 et 219) (MEB-EBSD).

Il apparaît que la distribution des valeurs du GOS est initialement très étalée dans l'état brut de FA pour les deux paramétries présentées. Suite à un traitement FA+2A, le GOS moyen diminue et la répartition se resserre légèrement, le phénomène de restauration en est la cause. Cependant, l'effet le plus flagrant est avec l'application d'un traitement à 1200°C quelle que soit sa durée et que des revenus soient ou non appliqués. Ce traitement à 1200°C mène à une forte diminution de la valeur moyenne du GOS et à un fort resserrement de la répartition de celui-ci. Le facteur le plus important dans l'évolution de la valeur du GOS apparaît être la température plutôt que la durée.

Grâce aux différentes observations, il ressort qu'un **traitement à basse température** permet de **diminuer la densité de dislocations** grâce au mécanisme de **restauration** alors qu'un **traitement à haute température** fait grandement **évoluer la microstructure** grâce au mécanisme de **recristallisation par migration des joints de grains**.

A partir de ces observations, des traitements thermiques alternatifs peuvent être envisagés. La microstructure colonnaire ou très orientée brute de FA peut être conservée en appliquant uniquement des traitements thermiques subsolvus provoquant la restauration du matériau et baissant ainsi l'énergie accumulée dans les grains. Puis ces traitements peuvent être poursuivis par un traitement supersolvus permettant l'homogénéisation chimique sans provoquer de recristallisation avant de réaliser des revenus pour moduler la précipitation durcissante [136].

### 3.3.2 ) *Évolution de la phase durcissante et de la précipitation interdendritique avec différents traitements thermiques*

---

Dans les échantillons bruts de FA, plusieurs phases précipitent lors de la solidification ou du cyclage thermique intrinsèque. Afin de garantir de bonnes propriétés mécaniques, la précipitation durcissante doit être optimisée avec des traitements thermiques. Quant à celle issue de la solidification, sa stabilité doit être étudiée afin d'estimer si il est possible de la dissoudre ou si elle demeura présente dans la microstructure des pièces élaborées par FA.

#### 3.3.2.1 ) *Évolution de la précipitation $\gamma'$ sous l'effet de traitements thermiques*

Les évolutions de la structure granulaire ont été abordées à travers le réarrangement des dislocations toutefois les évolutions de la précipitation durcissante et son optimisation n'ont pas encore été détaillées. Lors de la solidification par FA, des ségrégations chimiques sont observées. Celles-ci provoquent des gradients de taille de précipités  $\gamma'$  entre les cœurs et les espaces interdendritiques (§ 3.2.1). Afin d'optimiser la précipitation durcissante et les propriétés mécaniques, ces gradients issus de la FA peuvent être supprimés *via* des traitements thermiques.

Le traitement supersolvus permet d'homogénéiser chimiquement la microstructure en effaçant notamment la microstructure brute de FA. Cela est mis en évidence sur l'alliage PASCo-01 à la suite d'un FA+TTH-Long : tous les éléments d'alliages sont homogénéisés, la structure dendritique est totalement effacée (Figure 3.35). Cependant, on peut noter que des précipités interdendritiques sont toujours présents dans les grains de l'alliage.

L'ajout d'un double revenu subsolvus au traitement d'homogénéisation permet de faire germer et croître deux populations de précipités  $\gamma'$ . Les résultats obtenus pour l'alliage PASCo-01 (Figure 3.36) sont transposables aux alliages PASCo-02 et -03. A la suite de ce traitement FA+TTH+2A, la microstructure est homogénéisée dans tous les alliages malgré une réduction de la durée du traitement d'homogénéisation en supersolvus. Plus aucune dendrite n'est observée à la suite de ce traitement.

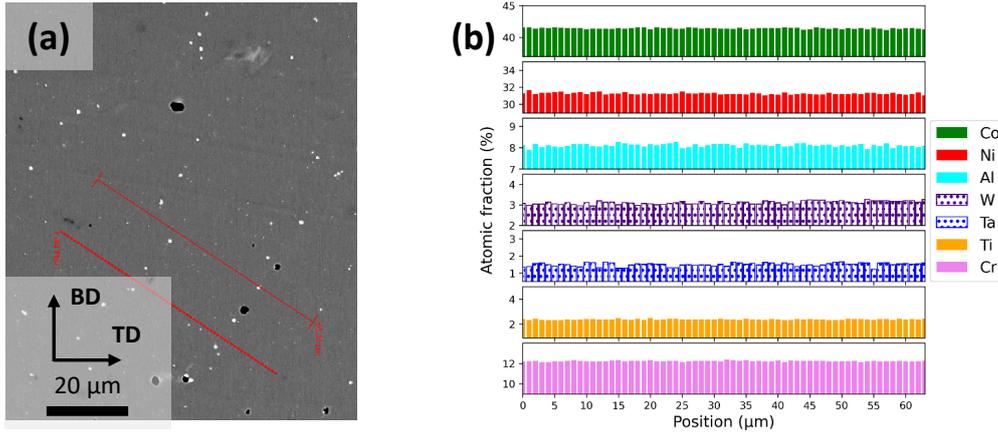


FIGURE 3.35 – (a) Profils EDS et WDS orthogonaux à l’axe de croissance des dendrites et traversant plusieurs dendrites dans l’alliage PASC0-01 suite à un traitement FA+TTH-Long. (b) Ségrégations des éléments majeurs le long des profils mesurés par EDS (barre remplie) et WDS (barre pointillée).

Toutefois à cause de la réduction de la durée du traitement supersolvus à 1200°C, on peut remarquer que l’homogénéisation chimique est moins aboutie qu’avec le FA+TTH-Long.

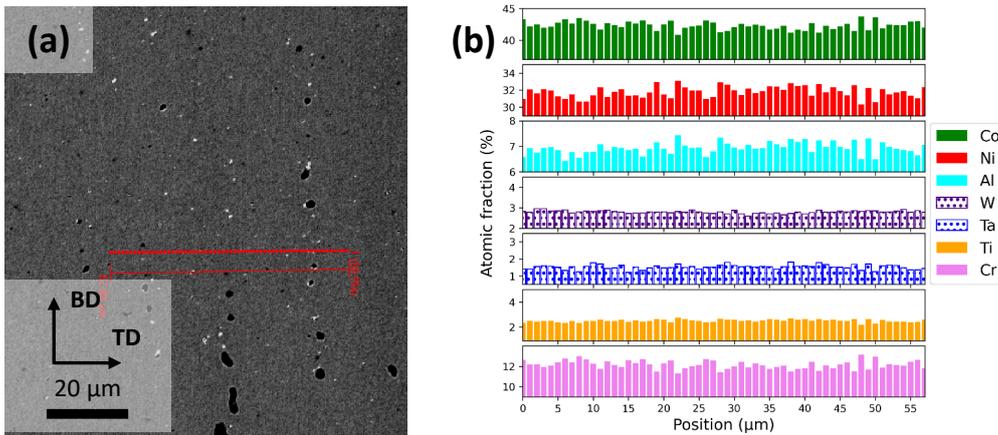


FIGURE 3.36 – (a) Profils EDS et WDS orthogonaux à l’axe de croissance des dendrites et traversant plusieurs dendrites dans l’alliage PASC0-01 suite à un traitement FA+TTH+2A. (b) Ségrégations des éléments majeurs le long des profils mesurés par EDS (barre remplie) et WDS (barre pointillée).

Afin d’estimer les distances de diffusion des éléments suite à un FA+TTH+2A, des simulations Thermo-Calc ont été effectuées. L’Équation 3.3 permet d’obtenir une première estimation de la longueur de diffusion  $\delta$  à partir du temps  $t$  et du coefficient de diffusion  $D$  dépendant de la température  $T$ . Les simulations Thermo-Calc ont permis de déterminer la dépendance des coefficients de diffusion à la température à partir de lois d’Arrhenius pour chaque alliage.

$$\delta = \sqrt{D(T) \times t} \quad (3.3)$$

Le Tableau 3.15 regroupe les coefficients de diffusion et les distances de diffusion de chaque élément calculés dans chaque alliage. Ces simulations ont été conduites avec et sans les éléments mineurs pour chaque couple temps/température (1200°C/1h, 1200°C/24h, 850°C/24h, 700°C/24h). Après plusieurs essais, il a été observé que l’ajout des éléments mineurs n’influence que très peu les données obtenues.

nues mais complexifie les simulations. Les éléments mineurs n'ont donc pas été implémentés dans ces simulations de diffusion.

Pour que les hétérogénéités chimiques dues à la ségrégation d'un élément disparaissent sous l'effet d'un traitement thermique, il faut que la somme de ses distances de diffusion lors des traitements thermiques soit supérieure à quatre fois la longueur des bras primaires de dendrite ( $\lambda_1$ ) (Équation 3.4 où  $i$  est l'indice du  $i^{\text{ième}}$  traitement thermique appliqué).

$$\frac{\lambda_1}{4} < \sum_i \delta(T_i, t_i) \quad (3.4)$$

Alliage	Élément	$\delta(1200^\circ\text{C}, 1\text{h})$ ( $\mu\text{m}$ )	$\delta(1200^\circ\text{C}, 24\text{h})$ ( $\mu\text{m}$ )	$\delta(850^\circ\text{C}, 24\text{h}) +$ $\delta(700^\circ\text{C}, 24\text{h})$ ( $\mu\text{m}$ )
PASCo-01	Al	18,7	91,8	3,8
PASCo-01	W	3,0	14,8	0,4
PASCo-01	Ta	8,1	39,9	1,4
PASCo-01	Ti	13,0	63,5	2,6
PASCo-01	Cr	8,9	43,5	1,7
PASCo-02	Al	19,0	93,0	3,9
PASCo-02	Ta	8,0	39,0	1,4
PASCo-02	Mo	6,0	29,4	1,0
PASCo-03	Al	19,0	93,0	3,9
PASCo-03	W	4,9	24,2	0,5

TABLE 3.15 – Distance de diffusion des éléments des alliages PASCo calculées par Thermo-Calc suite à différents traitements thermiques.

Dans les différents alliages, il apparaît que le tungstène et le molybdène sont les éléments qui diffusent le moins rapidement. De plus, comme observé expérimentalement, le traitement à  $1200^\circ\text{C}$  est celui ayant le plus d'effet comparé au double revenu.

Lors d'une élaboration par FA, la taille des bras primaires des dendrites dépend de la vitesse de refroidissement. En l'occurrence, dans les échantillons bruts de FA étudiés dans cette partie, leur taille est de l'ordre de  $10\text{-}20 \mu\text{m}$ . Il ressort que les traitements disposant d'un maintien à une température supersolvus dans le Tableau 3.15 permettent d'homogénéiser la microstructure brute de FA. Seul le traitement FA+2A ne permet pas d'atteindre cet objectif car les distances de diffusion sont toutes inférieures à  $4 \mu\text{m}$ . Cela s'observe notamment dans l'alliage PASCo-01 où les dendrites sont encore visibles après le traitement thermique FA+2A (Figure 3.37).

Quant au FA+TTH, les distances de diffusion des éléments tels que le tungstène ou le molybdène sont du même ordre de grandeur que le quart des bras primaires de dendrite, ce qui signifie que ce traitement seul est tout juste suffisant pour atteindre l'homogénéité chimique. Cependant, l'ajout d'un double revenu peut permettre d'améliorer légèrement l'homogénéité. Seul le FA+TTH-Long permet de faire diffuser suffisamment les éléments pour homogénéiser totalement le matériau.

Ces ségrégations ont un effet direct sur la précipitation  $\gamma'$  (Figure 3.38). Cela est visible après le FA+2A où la microstructure présente des gradients de taille de précipités traduisant ces hétérogénéités chimiques. Cela provoque l'apparition de précipités  $\gamma'$  plus larges au niveau des espaces interdendritiques toujours visibles et aux abords des précipités interdendritiques dans PASCo-01 ou PASCo-02. En effet, les éléments  $\gamma'$ -gènes restent très ségrégés dans ces zones suite au traitement FA+2A (Figure 3.37). Quant à PASCo-03, les éléments  $\gamma'$ -gènes sont répartis entre les cœurs de dendrites riches en

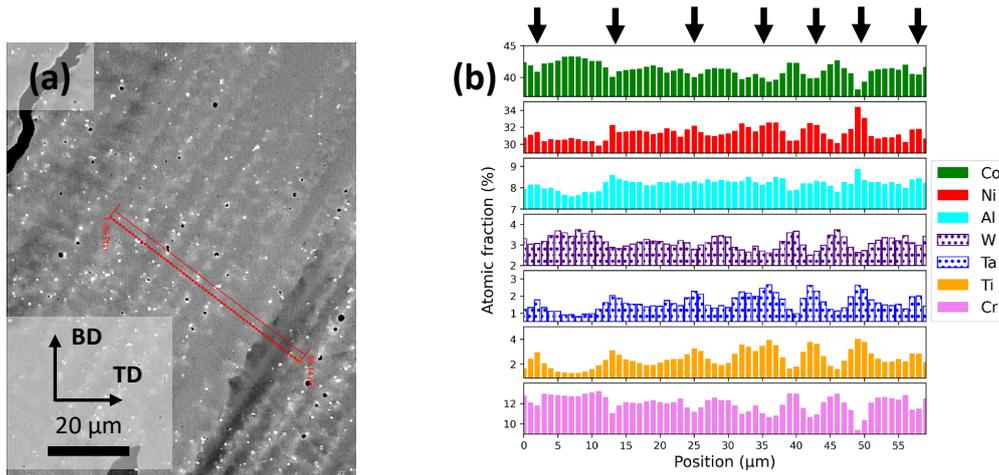


FIGURE 3.37 – (a) Profils EDS et WDS orthogonaux à l'axe de croissance des dendrites et traversant plusieurs dendrites dans l'alliage PASC0-01 suite à un traitement FA+2A. (b) Ségrégations des éléments majeurs le long des profils mesurés par EDS (barre remplie) et WDS (barre pointillée), les flèches noires indiquent les zones interdendritiques.

tungstène et les espaces interdendritiques riches en aluminium à l'état brut de FA. Ces éléments ne diffusent pas suffisamment pour homogénéiser la microstructure après le traitement FA+2A (Tableau 3.15). Cela provoque l'apparition de deux populations de précipités ayant des compositions chimiques différentes. D'après le contraste BSE (Figure 3.38 (c)), dans les cœurs de dendrites, les précipités  $\gamma'$  sont enrichis en éléments ayant un numéro atomique élevé comme le tungstène alors que dans les espaces interdendritiques, ils sont enrichis en éléments ayant un numéro atomique faible comme l'aluminium. Cela coïncide avec les ségrégations chimiques mesurées dans les échantillons de PASC0-03 dans l'état brut de FA (Figure 3.17).

En L-PBF, les mêmes observations sont visibles. Un revenu subsolvus provoque des gradients de précipitation et des réseaux de  $\gamma'$  coïncidant avec les espaces intercellulaires ségrégés en éléments  $\gamma'$ -gènes [49]. Le traitement FA+2A seul ne permet pas d'obtenir une bonne homogénéité chimique, ce qui provoque une croissance de précipités  $\gamma'$  de tailles différentes entre les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques. Cependant, ce type de traitement thermique reste intéressant car il permet de conserver une microstructure non recristallisée et ductile en traction à haute température [49].

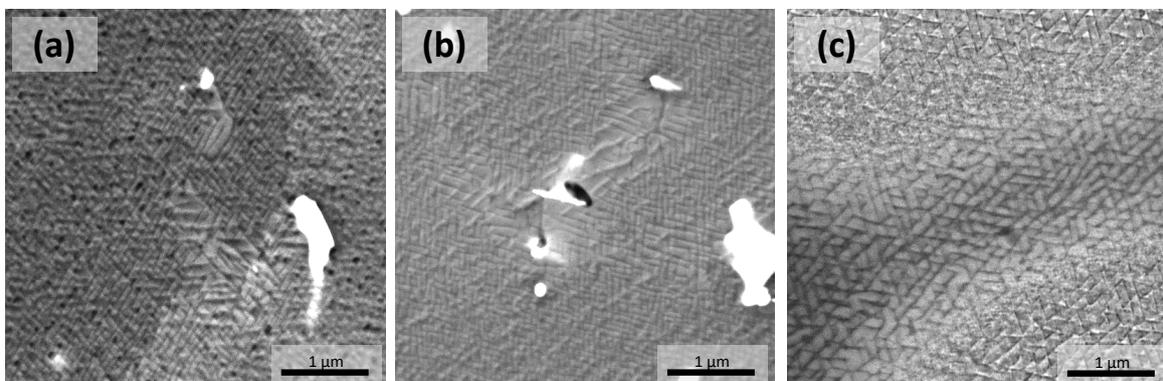


FIGURE 3.38 – Précipités  $\gamma'$  après un FA+2A dans (a-b) PASC0-01 et (c) PASC0-03 (MEB-BSE).

Avec l'application du traitement FA+TTH+2A, la microstructure est correctement homogénéisée et la phase  $\gamma'$  est dissoute puis re-précipite. A la suite du FA+TTH+2A, la taille, la forme et la fraction

de la précipitation durcissante est indépendante du mode de fabrication de l'alliage. Ces paramètres sont directement comparables à ceux d'alliages issus de métallurgie des poudres et ayant subi le même traitement thermique (Tableau 3.16). **Il n'y a donc plus aucune influence de la gamme de fabrication sur la phase  $\gamma'$  après des traitements thermiques adéquatement choisis.** : la taille des précipités est de l'ordre 200 nm d'arête<sup>3</sup>.

Alliage	Élaboration	TTH	2A	Arête (nm)	Écart-type (nm)
PASC0-01	FA	×	∅	200	31
	MdP	×	∅	222	35
	FA	×	×	215	35
	MdP	×	×	208	38
PASC0-02	FA	×	∅	191	47
	MdP	×	∅	208	38
	FA	×	×	168	29
	MdP	×	×	172	37
PASC0-03	FA	×	∅	202	63
	MdP	×	∅	-	-
	FA	×	×	197	59
	MdP	×	×	-	-

TABLE 3.16 – Comparaison des tailles de la précipitation  $\gamma'$  en FA et métallurgie des poudres (MdP) après différents traitements thermiques. Les précipités sont considérés être des cubes. Les mesures ont été réalisées sur au moins 100 précipités.

L'application d'un double revenu influe peu sur la taille de la précipitation  $\gamma'$  mais cela conduit à un réarrangement et à un alignement des précipités de 1<sup>ère</sup> génération (Figure 3.39).

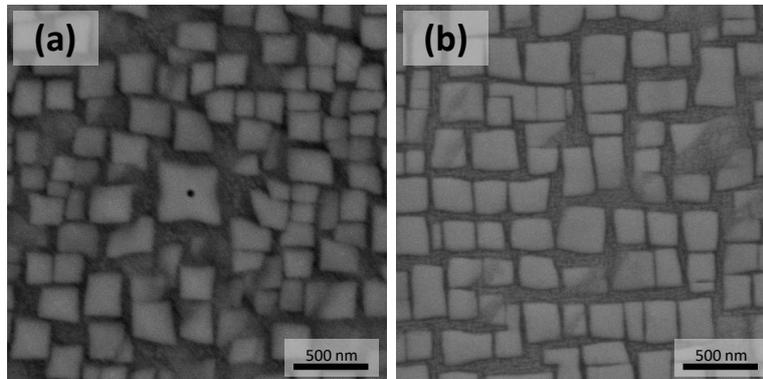


FIGURE 3.39 – Précipités  $\gamma'$  dans PASC0-02 après un (a) FA+TTH et (b) FA+TTH+2A (MEB-BSE).

Le refroidissement lent concluant le traitement FA+TTH et le double revenu provoquent la précipitation de  $\gamma'$  sphériques secondaires dans les canaux de matrice. Cette double population de précipités est recherchée pour l'amélioration des propriétés mécaniques à chaud et le blocage des dislocations.

### 3.3.2.2 ) Évolution des précipités intrinsèques à la FA et de ses reliquats sous l'effet de traitements thermiques

Malgré les traitements thermiques supersolvus à 1200°C, la précipitation interdendritique est conservée (Figure 3.40). En effet, elle est toujours observée après les traitements thermiques et subsiste même

3. Dans le Tableau 3.16, les tailles des précipités présentés ne considèrent que les précipités  $\gamma'$  primaires.

après un FA+TTH-Long. Une caractérisation aussi fine que celle présentée dans le paragraphe 3.2.2 sur les matériaux bruts de FA n'a pas pu être réalisée sur des échantillons traités thermiquement. Toutefois, ces précipités interdendritiques semblent conserver leur caractère multiphasé. Leur apparence en BSE, semble laisser paraître que les carbonitrures sont toujours présents mais cela ne semble pas être le cas des borures, de la hafnie ou des carbosulfures. Ces phases sont en effet susceptibles d'être dissoutes lors de traitements thermiques [133]. Les **phases interdendritiques** apparaissant lors de la **solidification** ne sont **pas toutes affectées** par les **traitements thermiques** : une partie d'entre elles sera donc présente dans les pièces issues de FA.

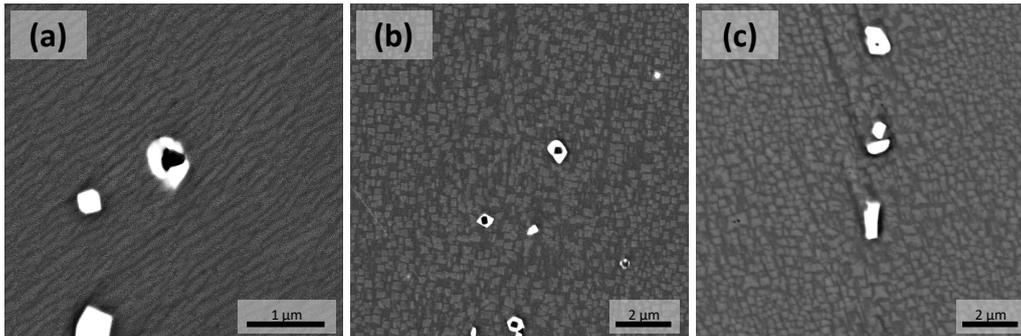


FIGURE 3.40 – Précipités interdendritiques après (a) un FA+TTH-Long dans PASC0-01 et un FA+TTH+2A dans (b) PASC0-01 et (c) PASC0-02 (MEB-BSE).

Lors de ces différents traitements thermiques, la précipitation  $\gamma'$  a été observée et sa taille a pu être modulée. Cependant, des observations restent encore inexplicables suite aux traitements FA+TTH-Long (Figure 3.41 (b)). En effet, lors de ces traitements, la précipitation  $\gamma'$  a été dissoute, le matériau est homogénéisé et la trempe à l'eau glacée est censée éviter la précipitation de la phase durcissante. Or, on observe des bandes sombres composées de précipités  $\gamma'$  (Figure 3.41 (d)) dans la microstructure de PASC0-01. Afin d'investiguer l'origine de ces bandes, des traitements thermiques complémentaires ont été conduits autour de la température d'homogénéisation à 1150°C et 1250°C. Lors de ces traitements les bandes subsistent dans les échantillons (Figure 3.41 (a, c)).

Ces bandes apparaissent uniquement dans PASC0-01 et non dans PASC0-03. Du fait de leurs compositions chimiques différentes, ces deux alliages ont des températures de solvus de la phase  $\gamma'$  distinctes. Le début de précipitation au refroidissement de PASC0-03 est de 1062°C contre 1180°C pour PASC0-01. Malgré les ségrégations résultant de la FA, il est vraisemblable que la phase  $\gamma'$  ait été dissoute dans PASC0-03 suite à un traitement à 1200°C/24h/EG. Par contre, les ségrégations de PASC0-01, notamment en éléments lourds (Ta) dans les espaces interdendritiques, peuvent mener à l'augmentation locale de la température de solvus et donc à une dissolution incomplète de la phase  $\gamma'$  avec un traitement aussi proche de la température de début de précipitation. Cependant, si cette hypothèse était vérifiée, ces bandes ne devraient être observées que proches des précipités interdendritiques, ce qui n'est pas le cas. De plus, en augmentant la température de traitement de 50°C (palier d'homogénéisation à 1250°C), les bandes sont conservées. L'hypothèse d'une dissolution incomplète n'est donc pas vérifiée. Ces bandes ne sont pas observées dans tous les grains. Toutefois, on peut noter que lorsque ces bandes sont visibles, elles sont systématiquement orientées dans le sens du gradient thermique, du centre des BU proche du substrat vers les extrémités et les dernières couches. Cet arrangement des agglomérats pourrait résulter des fortes contraintes résiduelles lors de la FA, entraînant leur orientation préférentielle dans le sens des contraintes en traction. Le traitement long à haute température mène certes à une recristallisation et donc à une relaxation des contraintes résiduelles, mais

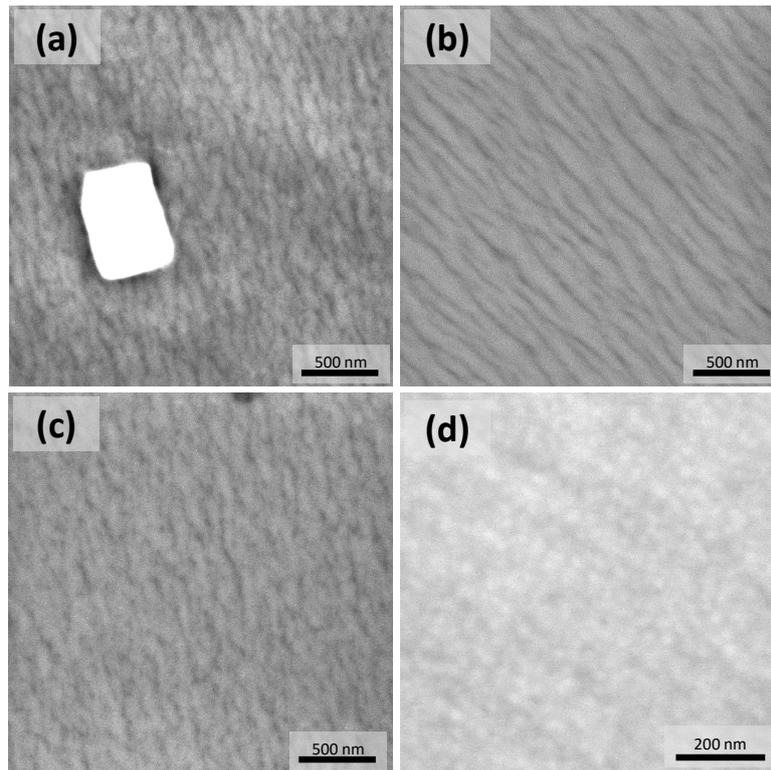


FIGURE 3.41 – Bandes observées dans PASC0-01 après un revenu d’homogénéisation de 24h à (a) 1150°C, (b) 1200°C et (c) 1250°C et une trempe à l’eau glacée (MEB-BSE). (d) Précipités  $\gamma'$  dans des bandes de PASC0-01 après un revenu d’homogénéisation de 24h à 1200°C et une trempe à l’eau glacée (MEB-BSE).

il est vraisemblable que cette relaxation soit partielle.

Pour expliquer ces observations, le mécanisme suivant est proposé. La température de 1200°C étant proche de la température de début de précipitation de la phase  $\gamma'$  dans PASC0-01, lors du traitement à 1200°C, la phase  $\gamma'$  précipite en petits précipités qui sont quasiment immédiatement dissous, au moment de leur croissance. En effet, cette température étant très légèrement supersolvus, un traitement à 1200°C empêche la croissance des  $\gamma'$ . Lors de ce traitement, les contraintes résiduelles et les dislocations distordent la maille du réseau cristallin et mettent progressivement en radeau les précipités entre le moment où ils apparaissent et le moment de leur redissolution. Cela provoque des enrichissements très locaux en éléments  $\gamma'$ -gènes au cours du traitement. Au fur et à mesure du traitement, les dislocations sont progressivement annihilées, la mise en radeau n’est plus effective dans tous les grains et la précipitation s’homogénéise. Lors de la trempe, dans les derniers grains où subsistent encore des dislocations, la précipitation se fige en radeau sous l’effet des contraintes résiduelles restantes. La justesse de ce mécanisme doit encore être confirmée, notamment par le biais d’observations approfondies sur des échantillons recuits avec d’autres traitements thermiques .

## Conclusion du chapitre 3

---

Dans ce chapitre, la microstructure des alliages PASC0 a été caractérisée dans différents états. A l’état brut d’élaboration, il ressort que les **paramètres procédé** ont une **forte influence** sur la variabilité des **microstructures**. A taille de spot laser constante, de **fortes énergies volumiques** vont favoriser la mise en épitaxie et mener à de **gros grains colonnaires** fortement **texturés** et promouvoir l’**apparition de fissures**. A l’inverse, de **faibles énergies volumiques** vont favoriser

l'apparition de bandes de **grains équiaxes** entre les couches, limitant la mise en épitaxie et la texture. La **fissuration** est **réduite** mais des **manques de fusion** peuvent apparaître si l'énergie est insuffisante.

Cependant, quelle que soit la microstructure brute de FA, des **ségrégations chimiques** sont constatées entre les cœurs de dendrite et les espaces interdendritiques. Il en résulte des **gradients de taille de précipités  $\gamma'$** . De plus, ces ségrégations peuvent atteindre des niveaux élevés dans les dernières gouttes de liquide franchissant les limites de solubilité de certains éléments et provoquant la **précipitation de phases** non observées en métallurgie conventionnelle. Ce chemin de solidification spécifique à la FA mène à l'apparition de **précipités interdendritiques complexes et multiphasés** dans l'état brut de FA pour les alliages PASCo-01 et PASCo-02 (Figure 3.42).

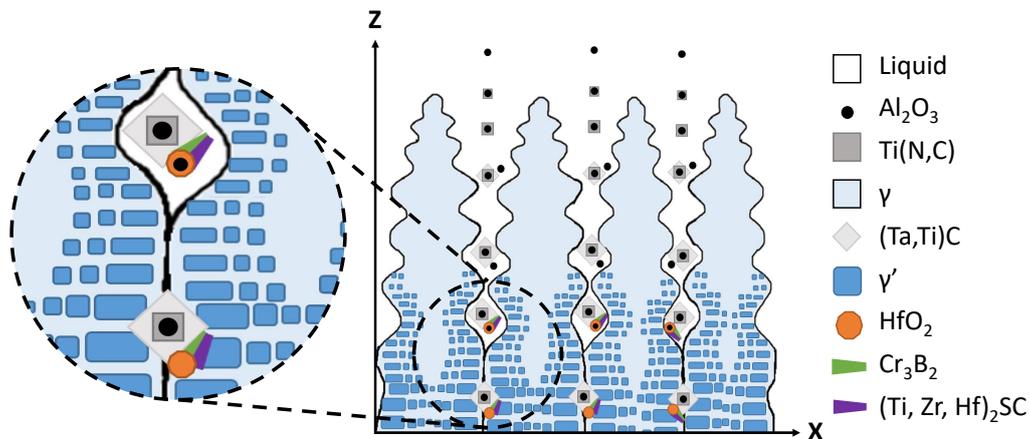


FIGURE 3.42 – Résumé du chemin de solidification du superalliage à base de cobalt PASCo-01 par DED [133].

L'application de **traitements thermiques** sur les microstructures brutes de FA permet d'atténuer l'effet des différentes paramétries de FA en induisant une **restauration** et une **migration des joints des grains** lors des traitements d'homogénéisation. Avec ces traitements, la **précipitation** est homogénéisée et peut ensuite être **modulée** et **optimisée** avec des traitements de revenu, similaires à ceux développés pour les matériaux élaborés par métallurgie des poudres.

Cependant, des **traces du chemin d'élaboration** par FA **subsistent** dans les microstructures traitées thermiquement. En effet, les précipités complexes multiphasés sont conservés même après des traitements longs réalisés à haute température. De plus, certaines observations restent encore inexplicées, comme l'apparition de bandes de précipités  $\gamma'$  après des traitements d'homogénéisation à haute température. Ces différents reliquats peuvent entraîner une altération des propriétés mécaniques.

D'autre part, les **traitements thermiques** classiques **ne permettent pas d'améliorer la santé matière** des échantillons. L'apparition de fissures doit donc être évitée à tout prix au moment de l'élaboration par FA. Pour ce faire, les **mécanismes de fissuration doivent être identifiés et compris**, afin de pouvoir proposer des solutions menant à l'obtention, dès l'étape brute de FA, d'un matériau sain.



---

# LIEN ENTRE MICROSTRUCTURES ET FISSURATION

---

## Sommaire du chapitre

---

<b>Introduction . . . . .</b>	<b>108</b>
<b>4.1 Caractérisation des fissures dans les alliages PASCo . . . . .</b>	<b>108</b>
<b>4.2 Rôle des ségrégations et de la précipitation interdendritique . . . . .</b>	<b>110</b>
4.2.1 Stabilisation du film liquide aux espaces interdendritiques . . . . .	110
4.2.2 Liqueur des phases indésirables . . . . .	116
4.2.3 Effet de la précipitation interdendritique non dissoute . . . . .	117
<b>4.3 Rôle des contraintes thermiques et résiduelles . . . . .</b>	<b>119</b>
4.3.1 Effet des grandeurs thermiques sur l'évolution des contraintes lors et après l'élaboration par FA . . . . .	119
4.3.2 Effet du préchauffage du substrat . . . . .	125
<b>4.4 Rôle des joints de grains . . . . .</b>	<b>126</b>
<b>Conclusion du chapitre 4 . . . . .</b>	<b>129</b>

---

## Introduction

---

Les premières élaborations des alliages PASCo par DED ont révélé une forte sensibilité de ces matériaux à la fissuration et ce pour une large gamme de paramètres procédé testés (Figure 4.1). La caractérisation microstructurale des BU a mis à jour les spécificités d'organisation de la microstructure des superalliages élaborés par DED, et notamment l'apparition de ségrégations lors de la solidification, la précipitation de phases spécifiques au cyclage thermique de la FA et l'influence de l'énergie volumique sur l'apparition de défauts dans les échantillons. L'objectif de ce chapitre est de comprendre et d'identifier les mécanismes à l'origine de l'apparition de ces fissures, afin de pouvoir mettre en place des stratégies adaptées à ces alliages.

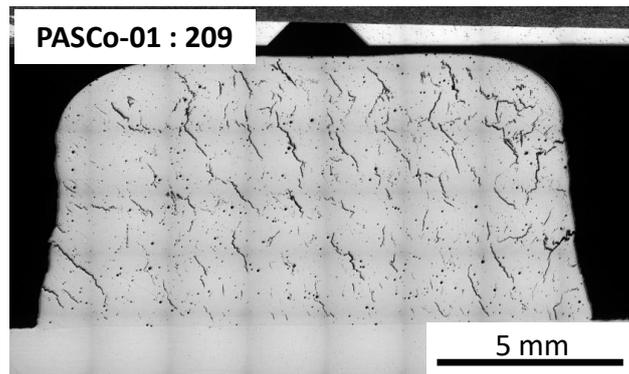


FIGURE 4.1 – Présence de fissures dans un BU de PASCo-01 dans l'état brut de FA (paramétrie 209, Poly-Shape) (Microscopie optique sans attaque).

### 4.1 ) Caractérisation des fissures dans les alliages PASCo

---

Afin de déterminer le type de mécanisme de fissuration impliqué dans les alliages PASCo, il est nécessaire de caractériser les fissures dans les BU bruts de fabrication. Les fissures étant trop étroites pour observer leur faciès, des tests de compression ont été effectués sur l'alliage PASCo-01 à température ambiante, afin de les élargir et de faciliter la caractérisation de leurs faciès. Une déformation en compression a été appliquée, parallèle à l'axe de fabrication des échantillons de  $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$  et donc parallèle à l'axe de propagation des fissures. La compression a été stoppée à 2,3 mm de déplacement, permettant d'ouvrir suffisamment les fissures pour observer leur faciès, comme le montre la Figure 4.2 (a).

L'élargissement des fissures, causé par la compression, a permis de caractériser finement les faciès de celles-ci (Figure 4.2 (b)) sur lesquels une structure dendritique est clairement discernable avec des bras primaires selon le sens de fabrication et des bras secondaires orthogonaux à cette même direction. Ces observations sont la preuve d'un mécanisme de fissuration en phase liquide.

La présence de dendrites dans les faciès peut s'expliquer de plusieurs façons :

- Celles-ci peuvent être dues à l'effet de contraintes thermiques lors de la solidification menant à l'apparition de fissures de solidification.
- Les phases ayant précipité en bout de bras de dendrites lors de la solidification ont pu être refondues lors du cyclage thermique et mener à l'ouverture des joints de grains à nouveau sous l'effet des contraintes thermiques.

On peut aussi se demander si la fissuration n'est pas due en partie au *strain aged cracking* puisque

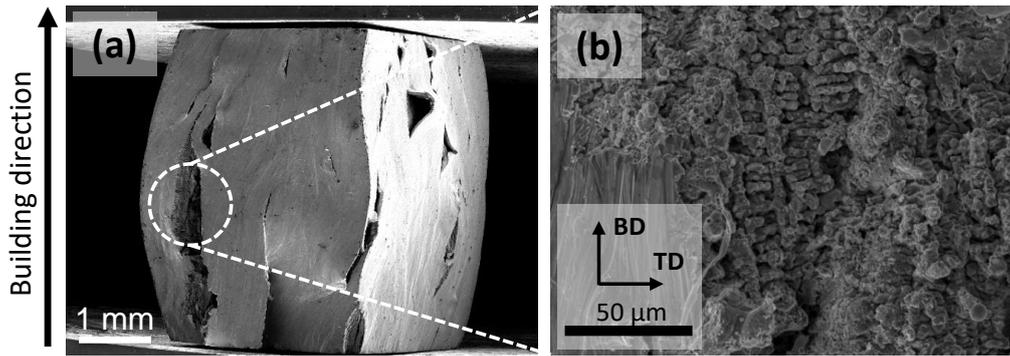


FIGURE 4.2 – (a) Image d'un échantillon de PASCo-01 après un test de compression (Poly-Shape, paramétrie P1-WP) (MEB-SE). (b) Structure dendritique d'un faciès de fissure après un test de compression (MEB-SE).

des précipités  $\gamma'$  ont été observés dans l'état brut de FA malgré une cinétique lente de la précipitation de la phase durcissante [4]. Cependant, ce mécanisme semble écarté puisqu'aucune nouvelle fissure n'a été observée lors de l'application de traitements thermiques promouvant la précipitation de la phase durcissante (Tableau 4.1). On peut pour autant noter que la sensibilité vis-à-vis de ce mécanisme a pu être atténuée lors de la relaxation des contraintes thermiques pendant la fissuration en phase liquide. Toutefois, même dans des échantillons très peu fissurés issus de l'état brut de FA comme PASCo-02, aucune nouvelle fissure ne semble être apparue lors de l'application des traitements thermiques (Tableau 4.1).

Alliage	Traitement thermique	Fissuration (%)	Porosité (%)
PASCo-01	FA	5,54	1,32
PASCo-01	FA+TTH	3,35	1,11
PASCo-01	FA+TTH+2A	3,16	0,78
PASCo-02	FA	0,02	0,50
PASCo-02	FA+TTH	0,02	0,35
PASCo-02	FA+TTH+2A	0,03	0,23

TABLE 4.1 – Fraction surfacique de fissures et de pores dans l'alliage PASCo-01 (Poly-Shape, paramétrie P1-WP) et PASCo-02 (Poly-Shape, paramétrie P2-WP) après différents traitements thermiques.

En caractérisant les sites d'amorçage de ces fissures, on peut se rendre compte que les fissures sont toujours intergranulaires. De plus, tous les joints de grains ne sont pas sensibles à cette fissuration. Comme le montre l'analyse bibliographique (chapitre 1), seuls les joints de grains fortement désorientés sont susceptibles de fissurer (Figure 4.3). Cela concerne uniquement les joints de grains ayant une désorientation supérieure à  $20^\circ$ , comme cela a été mis en évidence sur PASCo-02. Les joints de grains fissurés ont été isolés sur des figures de pôles inverses et leur désorientation a été mesurée et comparée à celle de l'intégralité des joints de grains (Figure 4.3 (c)).

Grâce à ces différentes observations préliminaires, il ressort que la **fissuration** dans les alliages PASCo est **intergranulaire** et a lieu **exclusivement** sur certains **joints de grains désorientés de plus de  $20^\circ$** . De plus, l'origine de ces fissures provient d'un mécanisme de **fissuration en phase liquide**. La fissuration en phase liquide peut être due à plusieurs facteurs comme notamment la présence de **ségrégations**, de **phases interdendritiques** mais aussi d'importantes **contraintes thermiques**.

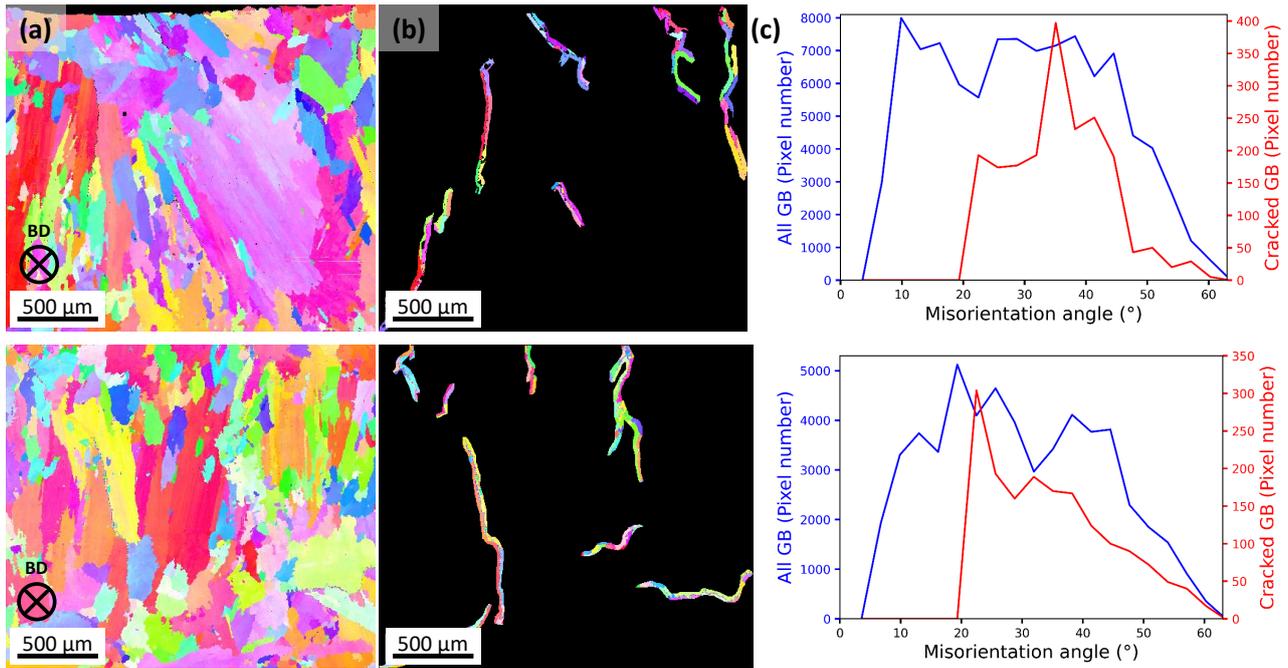


FIGURE 4.3 – (a) Figures de pôles inverses selon le sens de fabrication de deux zones fissurées dans un échantillon de PASC0-02 (Poly-Shape, paramétrie P2-WP) (MEB-EBSD). (b) Joints de grains (*Grain Boundary*, GB) fissurés dans l'échantillon de PASC0-02. (c) Distribution de la désorientation de l'ensemble des joints de grains et des joints de grains fissurés dans l'échantillon.

## 4.2 ) Rôle des ségrégations et de la précipitation interdendritique

Lors de la solidification des alliages PASC0, décrite en détails dans le chapitre précédent, de nombreuses espèces chimiques s'avèrent enrichir les dernières gouttes de liquide. Toutefois, seule une partie des ségrégations dégrade la sensibilité des alliages à la fissuration, en retardant la solidification des dernières gouttes de liquides ou en menant à la précipitation de phases indésirables. L'objectif de cette partie est de déterminer les éléments stabilisant le liquide en fin de solidification ainsi que ceux menant à la précipitation de phases pouvant se révéler néfastes lors du cyclage thermique de la FA.

### 4.2.1 ) Stabilisation du film liquide aux espaces interdendritiques

Le film liquide aux joints de grains joue un rôle important dans la fissuration des superalliages PASC0. En plus du type de joints de grains, la stabilité de ce film liquide dépend des éléments ségrégés le composant. Afin d'évaluer l'effet sur la fissuration des différents éléments ségrégés, des analyses chimiques par EDS et WDS ont été conduites sur les zones fissurées.

#### 4.2.1.1 ) PASC0-01 :

Les cartographies EDS de PASC0-01 révèlent des ségrégations de divers éléments au niveau des fissures (Figure 4.4). Ces éléments sont communs aux éléments retrouvés dans les espaces interdendritiques puisque les fissures se retrouvent uniquement dans les joints de grains fortement désorientés qui sont également situés dans les espaces interdendritiques. C'est notamment le cas des éléments  $\gamma'$ -gènes tels que l'aluminium, le tantale ou le titane. De plus, on retrouve aussi les précipités interdendritiques de PASC0-01 tels que les carbonitrides  $(Ta, Ti)(N, C)$  ainsi que de la hafnie  $HfO_2$ .

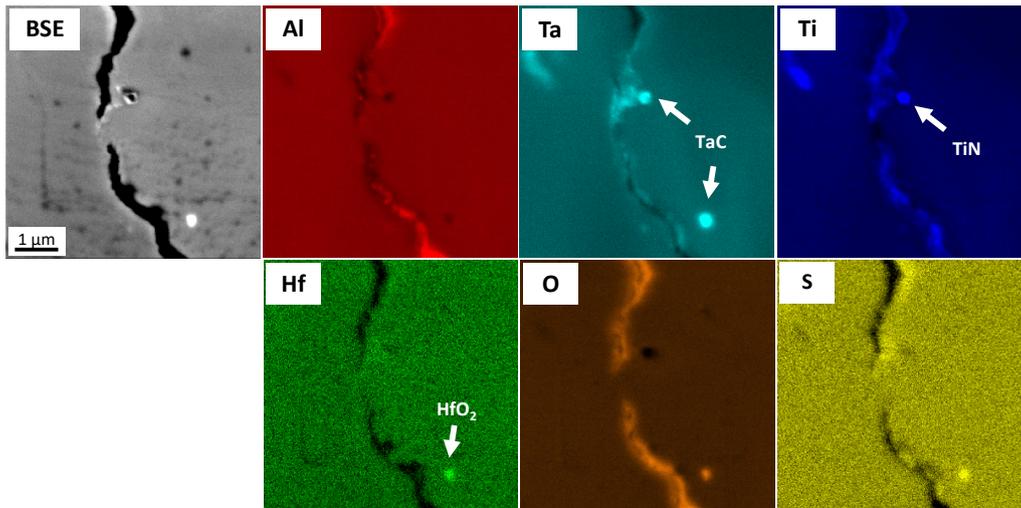


FIGURE 4.4 – Zone fissurée et cartes chimiques élémentaires dans un échantillon brut de FA de PASCo-01 (MEB-EDS).

A cela s’ajoute des zones de pollution, comme le montre les zones fortement enrichies en **oxygène** aux abords des fissures : on peut voir que l’oxygène est présent sur l’intégralité des faciès des fissures. Cet élément est associé à l’aluminium ségrégué dans ces mêmes zones, et forme localement une couche d’alumine  $Al_2O_3$ . Cette forte présence d’oxygène est sûrement due au manque de protection de l’échantillon en cours de fabrication. En effet, le nuage d’argon employé lors de la projection des poudres à l’élaboration n’est pas assez efficace pour protéger les BU. Cela a pour conséquence d’exposer les fissures à l’oxygène et/ou à l’azote présents dans l’air, au cours de l’élaboration des différentes couches.

On peut également remarquer que la zone proche des fissures semble être enrichie en **soufre**. Des carbosulfures ont été observés dans les espaces interdendritiques de PASCo-01 (cf. chapitre 3), ce qui semble conforter les résultats des premières analyses EDS. Cet élément peut être impliqué dans le phénomène de fissuration en phase liquide puisqu’il est réputé pour abaisser la température du dernier film liquide et accroître la sensibilité de l’alliage au *liquation cracking*. Cependant, mesurer la teneur en soufre nécessite des analyses complémentaires, présentées ci-après, car les analyses par spectroscopie des rayons X à dispersion d’énergie seules ne sont pas assez résolues et mènent à une faible intensité de signal pour cet élément présent en très faible teneur.

Afin de mettre en évidence la présence de **soufre** dans les fissures et son effet sur celles-ci, les faciès ouverts lors des tests de compression ont été analysés. Des mesures couplées ont été effectuées en EDS pour des éléments comme l’oxygène, l’aluminium ou le hafnium et en WDS pour le soufre. Les cartes EDS ont été réalisées sur les surfaces les plus planes possibles afin d’éviter des effets topologiques sur les analyses pouvant impacter les mesures (Figure 4.5). Sur ces cartes, on remarque une zone riche en aluminium et hafnium qui coïncide avec un enrichissement en oxygène. Quant aux analyses WDS, elles révèlent la présence de soufre au niveau des dendrites des faciès de fissures (Figure 4.5). En effet, on retrouve un pic caractéristique du soufre aux alentours de 5,37 Å sur les analyses WDS des faciès ayant une morphologie dendritique (en cyan sur la Figure 4.5). Au contraire, sur les analyses d’une zone non fissurée, le pic du soufre n’est pas clairement dissocié des pics voisins et peut donc être assimilé à du bruit (en mauve sur la Figure 4.5). La présence de soufre semble donc associée à l’apparition de fissures. Cet élément, dont la présence contribue à la diminution de la température du dernier liquide, semble donc accentuer le phénomène la liquation, ce qui rejoint les observations de la littérature sur

les superalliages à base de nickel [1, 20, 113].

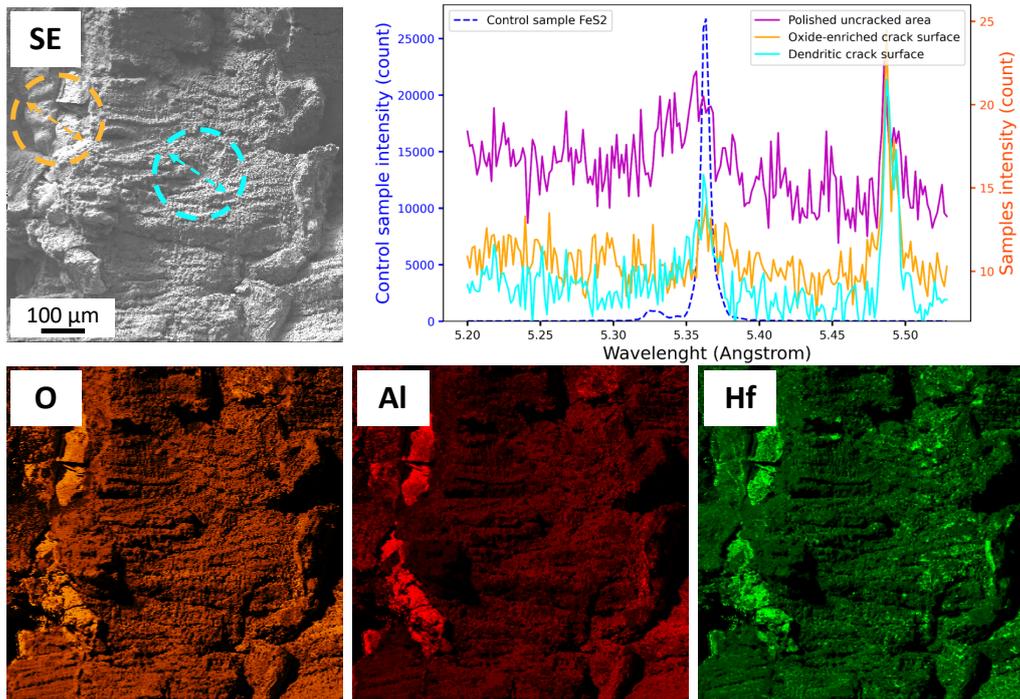


FIGURE 4.5 – Faciès de fissures, cartes chimiques élémentaires dans un échantillon brut de FA de PASC0-01 (MEB-EDS) et profil de concentration dans les zones cerclées (MEB-WDS). Le témoin en FeS<sub>2</sub> permet de localiser le pic caractéristique du soufre aux environs de 5,37 Å.

#### 4.2.1.2 ) PASC0-03 :

Des analyses similaires par EDS ont été conduites sur PASC0-03 (Figure 4.6). A nouveau, les cartographies EDS révèlent des ségrégations en divers éléments au niveau des fissures. Les zones proches des fissures sont enrichies en aluminium et nickel alors que les cœurs de dendrites sont enrichis en tungstène. Concernant les éléments mineurs, le carbone, l’oxygène et le soufre apparaissent ségrégés dans les espaces interdendritiques/intercellulaires ainsi que dans les faciès de fissures. Dans les fissures, l’oxygène semble associé à l’aluminium vraisemblablement sous forme d’alumine mais aussi au nickel sous forme d’oxydes non caractérisés. Toutefois, l’intensité des signaux de ces éléments mineurs ne permet pas de complètement statuer sur leur présence. Ce sont les observations complémentaires en WDS et la similarité avec les cartographies EDS de PASC0-01 qui permettent de conforter les observations des cartographies EDS de PASC0-03.

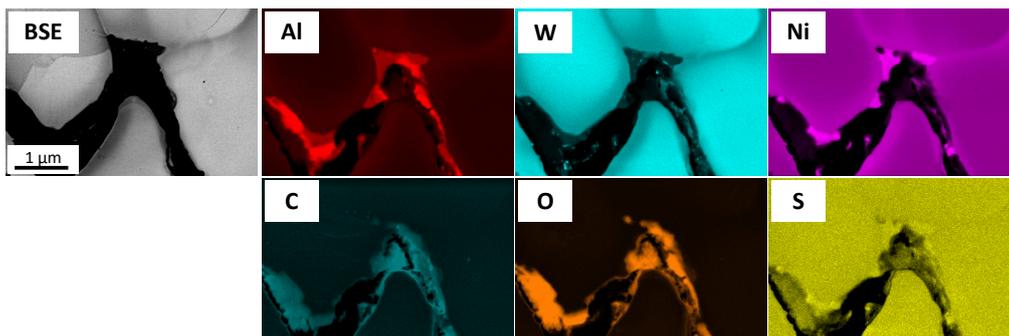


FIGURE 4.6 – Zone fissurée et cartes chimiques élémentaires dans un échantillon brut de FA de PASC0-03 (MEB-EDS).

Grâce aux analyses des faciès des fissures et leurs zones proches, des pollutions ont été décelées. Ces **pollutions** locales du matériau semblent **accroître** la **sensibilité** à la **liquation** des alliages. A ces pollutions, s'ajoutent aussi les éléments mineurs volontairement ajoutés qui ségrègent également dans les espaces interdendritiques comme précédemment observé dans le chapitre 3.

#### 4.2.1.3 ) *Simulations Thermo-Calc :*

Afin d'évaluer l'effet de ces éléments sur la stabilité du film liquide, des simulations Thermo-Calc ont été conduites sur différents alliages dérivés du modèle PASC0-03 sans mineur, soit  $Co - 30Ni - 10Al - 7W$ . Chacun de ces alliages dérivés s'est vu ajouter une teneur de 0,1 %at. d'un des éléments mineurs à étudier (Figure 4.7). Seules les phases LIQUID ou IONIC\_LIQ (liquide), DIS\_FCC\_A1 ( $\gamma$ ), FCC\_L12 ( $\gamma'$ ) sont sélectionnées pour ces simulations, ce qui permet de forcer les éléments mineurs à rester en solution lors des simulations. Grâce au chemin de solidification de Scheil, les températures des dernières gouttes de liquide sont comparées entre les différents alliages en fonction de leur teneur en éléments mineurs. Pour les différents alliages, on peut noter que le liquidus n'est presque pas affecté car les écarts de température entre les valeurs du liquidus varient d'au maximum 10°C.

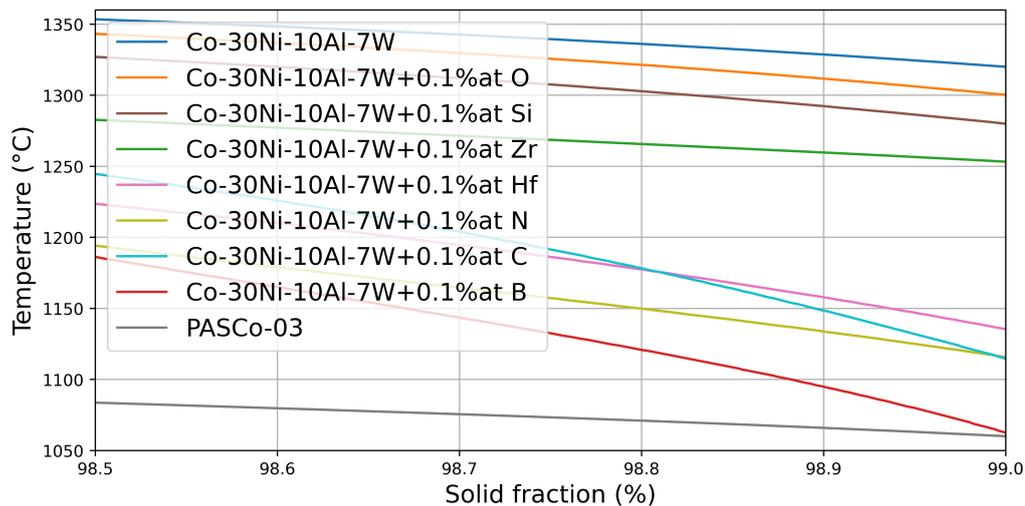


FIGURE 4.7 – Effet des éléments mineurs sur les chemins de solidification de Scheil prédits par Thermo-Calc dans PASC0-03.

Avec les simulations, on peut appréhender l'effet des éléments enrichissant les espaces interdendritiques sur la stabilité des dernières gouttes de liquide. On peut noter que l'ensemble des éléments mineurs affecte la température du dernier liquide puisque tous les alliages avec 0,1 %at. d'élément d'ajout se solidifient à des températures inférieures à celle de l'alliage modèle  $Co - 30Ni - 10Al - 7W$ . En d'autres termes, on voit ici nettement l'effet de la présence d'éléments mineurs (ou de pollutions) qui stabilisent les dernières gouttes de liquide et donc jouent un rôle prépondérant dans la sensibilité à la fissuration en phase liquide des alliages. On peut toutefois noter que 0,1 %at. peut être une teneur qui ne sera jamais atteinte dans les alliages pour certains éléments comme l'azote ou l'oxygène.

Du fait d'un manque d'études sur les superalliages à base de cobalt, les résultats de ces simulations sont comparés aux effets connus des éléments mineurs dans les superalliages à base de nickel. Cette comparaison nécessaire est justifiée par les teneurs importantes en nickel (30 %at.) dans les alliages PASC0. Cette teneur élevée en nickel devrait assurer une influence comparable des éléments mineurs sur les températures de solidification des superalliages à base de cobalt.

On peut classer l'influence des différents éléments mineurs qui ont été investigués. Le **bore** est l'élément ayant le plus d'effet sur la stabilisation du dernier film liquide, ce qui se retrouve largement dans la littérature puisque cet élément est connu pour abaisser l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$  [20, 27, 31]. Il est suivi du **carbone** qui est connu pour mener à la précipitation de carbures, bien que les données de la littérature sur le superalliage à base de nickel indiquent un faible effet du carbone lorsqu'il ne précipite pas [27] : ce résultat est donc surprenant. Vient ensuite l'**azote** qui a un fort effet en solution dans le liquide : cet élément est une pollution à éviter, car il peut mener à la précipitation de nitrures comme cela a été observé dans PASC0-01 [20, 133]. L'ajout de **hafnium**, dans des teneurs habituellement utilisées, participe aussi fortement à l'augmentation de la sensibilité de l'alliage à la fissuration notamment à la solidification, cela est aussi retrouvé dans la littérature [20, 137]. Le **zirconium** semble avoir un effet relativement faible, au contraire de ce qui a été observé sur l'AD730 où son effet néfaste sur la fissuration en phase liquide a clairement été mis en avant, et semble même plus important que celui du bore [32]. Le **silicium** est connu pour diminuer le solidus des alliages, ce qui augmente la sensibilité à la fissuration des alliages en fabrication additive [20, 138]. Cet élément est souvent ajouté dans des teneurs quatre fois supérieures, son effet est donc légèrement sous-estimé dans ces simulations. En dernier vient l'**oxygène** qui peut aussi mener à la formation d'oxydes [20, 133]. Cela a aussi été observé sur les faciès des fissures mettant en avant l'implication de cet élément dans le mécanisme de fissuration. Dans ces simulations, le **soufre** n'est pas pris en compte du fait de la base de données utilisée. Cependant, son effet néfaste sur la résistance à la fissuration en phase liquide est largement connu [20, 27].

Un indice de prédiction de la fissuration ( $IF$ ) a été développé par Kou [139] pour quantifier cette sensibilité à la liquation des alliages. Il utilise les évolutions de la fraction de solide en fonction de la température, grandeurs calculées par les simulations de solidification de Scheil. L'indice est ensuite obtenu en mettant en relation la courbe de température ( $T$ ) en fonction de la racine carrée de la fraction de solide ( $f_s$ ), lorsque  $(f_s)^{\frac{1}{2}}$  est proche de 1 (Équation 4.1).

$$IF = \left| \frac{dT}{d(f_s)^{\frac{1}{2}}} \right| \quad (4.1)$$

Cet indice évalue la dérivée (pente) des dernières fractions de solide en fonction de la température. Plus la pente est raide, plus les dernières gouttes de liquide sont stabilisées par rapport à l'alliage déjà solidifié et plus l'indice  $IF$  est élevé. Plus l'indice  $IF$  est élevé, plus la fissuration dans le matériau est probable. Cela est corrélé avec l'angle dièdre (angle tangent aux joints des grains se solidifiant) et la taille des grains : plus la solidification dans les dernières fractions de liquide est lente ( $IF$  élevé), plus les grains sont longs et plus l'angle est faible alors plus il est difficile pour le liquide de combler les fissures naissantes [140]. Cet indice est une condition nécessaire à la fissuration mais non suffisante.

Cet indice a été calculé pour l'ensemble des alliages en ne sélectionnant, dans les simulations, que les phases liquide,  $\gamma$  et  $\gamma'$  (Tableau 4.2). Il permet de compléter les observations précédentes avec des analyses des variations de température lors des derniers moments de la solidification.

Il ressort à nouveau que le **bore** et le **carbone** sont les éléments ayant les effets les plus néfastes sur la sensibilité à la fissuration en phase liquide. D'après cet indice, le **hafnium** retarde aussi fortement la solidification des dernières gouttes de liquide. Cependant, d'après cet indice, il apparaît que le **zirconium** reste un élément peu impactant, ce qui est réfuté dans la littérature pour des superalliages à base de nickel [32].

Des simulations supplémentaires ont été menées sur le **bore** montrant que celui-ci a un fort effet

Alliage	IF (°C)	Alliage	IF (°C)
Co-30Ni-10Al-7W	19 900	Co-30Ni-10Al-7W+0,1%at. Hf	49 748
Co-30Ni-10Al-7W+0,1%at. O	24 874	Co-30Ni-10Al-7W+0,1%at. N	39 799
Co-30Ni-10Al-7W+0,1%at. Si	28 427	Co-30Ni-10Al-7W+0,1%at. C	99 496
Co-30Ni-10Al-7W+0,1%at. Zr	14 214	Co-30Ni-10Al-7W+0,1%at. B	99 496

TABLE 4.2 – Évaluation de l'indice de fissuration pour différents alliages dérivés de l'alliage modèle Co-30Ni-10Al-7W avec des ajouts en éléments mineurs.

sur le dernier liquide (Figure 4.8). Plus la teneur en bore est élevée dans l'alliage, plus la température de solidus est basse et plus l'alliage est sensible à la fissuration en phase liquide. Cependant, on peut noter que l'indice  $IF$  est identique pour 0, 5 et 50 ppm at. de bore ( $\approx 39\,000^\circ\text{C}$ ) ainsi que pour 150, 300 et 600 ppm at. ( $\approx 43\,500^\circ\text{C}$ ) (Tableau 4.2). L'utilisation de cet indice avec les alliages PASCo semble donc avoir un usage limité pour prédire les variations de sensibilités à la fissuration avec l'évolution des teneurs d'un même élément.

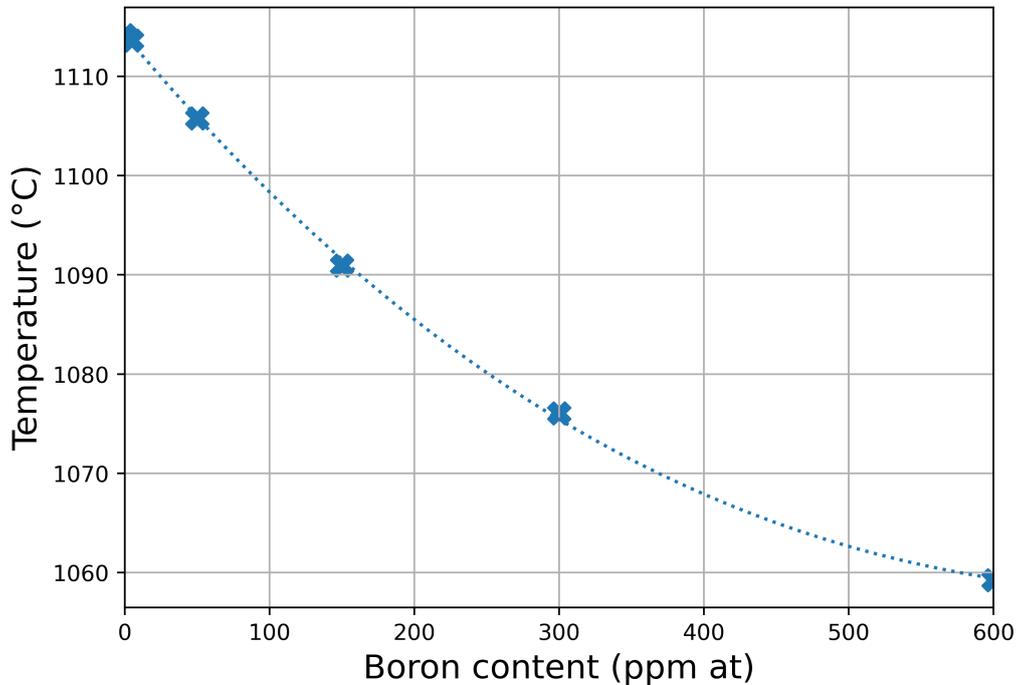


FIGURE 4.8 – Effet du bore sur la température du dernier liquide ( $f_s = 99\%$ ) dans PASCo-03 selon le chemin de solidification de Scheil prédit par Thermo-Calc.

En dernier lieu, des simulations ont été menées à partir de la composition des alliages PASCo en prenant en compte la précipitation de phases au cours de la solidification (Figure 4.9). La différence de température du dernier liquide est principalement due aux teneurs différentes en éléments mineurs. On peut de plus noter que les températures simulées et mesurées sont différentes pour le liquidus et le solidus. Les liquidus semblent légèrement sous-estimés par Thermo-Calc. Quant aux solidus, ceux-ci semblent très largement sous-estimés par les simulations. En effet, leurs températures sont très inférieures aux températures mesurées par ATD dans les alliages non ségrégés et à l'état d'équilibre. Cela met en évidence l'état très fortement hors-équilibre du système brut de FA des superalliages à base de cobalt. En estimant à nouveau le critère  $IF$ , il ressort que PASCo-01 ( $197\,756^\circ\text{C}$ ) est bien plus sensible à la fissuration à l'état liquide que les deux alliages PASCo-02 ( $66\,236^\circ\text{C}$ ) et PASCo-03 ( $43\,523^\circ\text{C}$ ) contenant les mêmes teneurs en éléments mineurs. Cela souligne à nouveau l'effet limité

de l'indice  $IF$  car bien que PASCo-01 soit bien plus fissurant que les deux autres alliages, l'alliage PASCo-02 est censé être moins fissurant que PASCo-03 d'après les observations expérimentales.

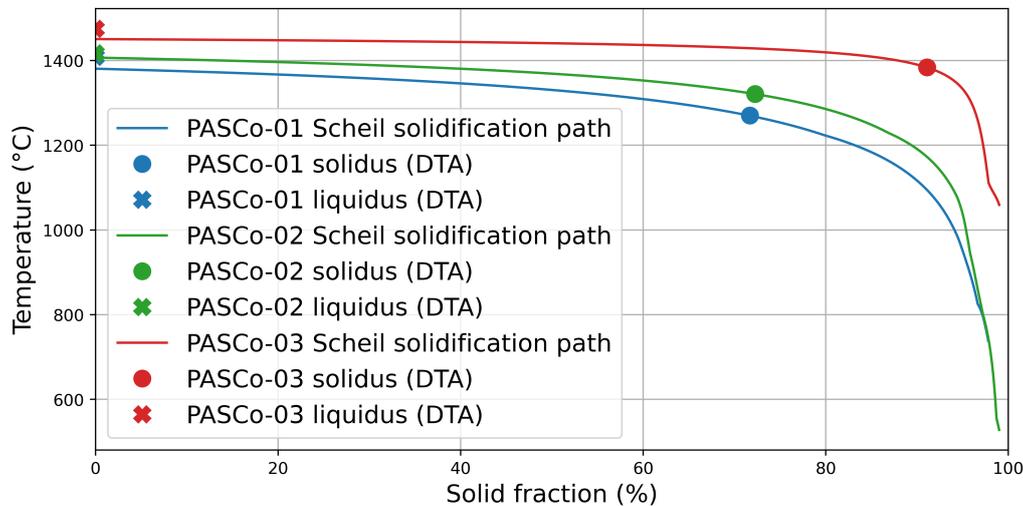


FIGURE 4.9 – Comparaison des chemins de solidification de Scheil prédits par Thermo-Calc des différents alliages PASCo (Tableau 2.3).

La comparaison entre les caractérisations expérimentales et les simulations a permis de mettre en évidence l'**influence des éléments mineurs**. Ceux-ci sont présents dans les faciès de fissure et **enrichissent** fortement les **dernières gouttes de liquide**. En se fiant aux simulations, il apparaît qu'ils contribuent à la **stabilisation du film liquide** à basse température en réduisant l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$  et cela pour tous les alliages testés. A partir des différentes simulations, on peut également souligner les limites de l'indice  $IF$  qui estime uniquement l'effet des éléments en solution dans le liquide. Il est aussi important de noter que l'indice  $IF$  évalue la sensibilité à un critère nécessaire à la fissuration à la solidification mais non suffisant [139]. De plus, cet indice ne tient pas compte des interactions entre les phases solides comme des carbures et les dernières gouttes de liquide. En dernier lieu, cet indice ne permet d'estimer la sensibilité des alliages à la fissuration que lors de la solidification et non lors du cyclage thermique intrinsèque de la FA. En effet, les phases secondaires peuvent être refondues lors du dépôt multi-couche et participer à la formation d'un film liquide lors de leur liquation. Leur précipitation lors de la solidification doit donc aussi être prise en compte dans la compréhension du mécanisme de fissuration.

#### 4.2.2 ) *Liquation des phases indésirables*

Du fait de la ségrégation de certains éléments dans les espaces interdendritiques, leurs limites de solubilité dans le liquide ou la matrice peuvent être atteintes, ce qui mène à la précipitation de certaines phases durant les dernières étapes de la solidification. Ces phases ont, elles aussi, un effet sur la fissuration des alliages puisqu'elles peuvent être refondues lors du cyclage thermique induit par le procédé DED. Dans les microstructures brutes de FA des alliages PASCo-01 ou -02, on retrouve des précipités interdendritiques proches des fissures naissantes (Figure 4.10).

Ces précipités interdendritiques sont observés dans la continuité des fissures, et certains d'entre eux semblent être refondus lors du cyclage thermique du procédé DED (Figure 4.10). Comme détaillé dans le chapitre précédent, certains précipités comme les **carbosulfures**, les **borures** ou la **hafnie** se forment en fin de solidification. Lors du dépôt d'une couche ultérieure, une partie de ces précipités peuvent

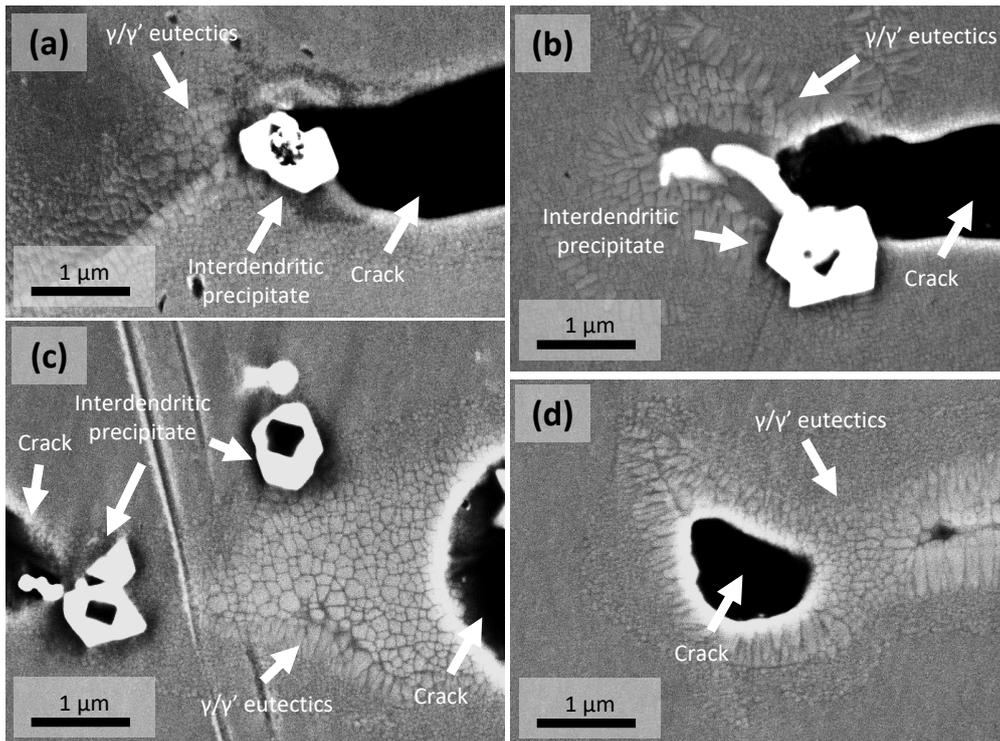


FIGURE 4.10 – Précipités interdendritiques et eutectiques  $\gamma$ - $\gamma'$  aux abords de fissures dans PASC0-01 brut de FA (MEB-BSE).

être refondus et libérer des éléments mineurs dans le liquide comme du **soufre**, du **carbone**, du **bore** ou du **hafnium**. Avec la dissolution de ces précipités, le liquide s'enrichit en éléments mineurs et est stabilisé à plus basse température, ce qui accroît localement la sensibilité de l'alliage à la fissuration par liquation. Cependant, le cas des carbonitrides est un peu différent, puisque ces précipités ne semblent pas subir de dissolution/re-précipitation. En effet, la Figure 4.10 montre des carbonitrides clairement discernables et non dissous aux abords des fissures. Cela rejoint les observations réalisées après les traitements thermiques longs et à haute température du chapitre 3.

La Figure 4.10 met également en avant des traces de liquation des eutectiques  $\gamma$ - $\gamma'$  lors du cyclage thermique. En effet, ceux-ci se trouvent dans le prolongement direct des fissures (Figure 4.10), ce qui semble indiquer qu'ils en sont la cause. En effet, ces eutectiques, de par leur position en bout de dendrites, se sont formés dans les derniers instants de la solidification à basse température. Ces phases sont donc les plus susceptibles de refondre en premier dans l'alliage lors du dépôt de la couche suivante.

D'après la caractérisation des phases proches des fissures, il ressort que la **majorité des précipités interdendritiques**, les **carbosulfures**, les **borures**, les **oxydes d'hafnium** et les **eutectiques  $\gamma$ - $\gamma'$** , contribuent à la **fissuration en phase liquide** observée dans les alliages PASC0 par leur liquation.

#### 4.2.3 ) Effet de la précipitation interdendritique non dissoute

Comme observé précédemment, les carbonitrides ne sont pas affectés par le cyclage thermique induit par le procédé DED. Même s'ils n'alimentent pas le liquide en éléments mineurs par leur dissolution, ces précipités peuvent tout de même contribuer à l'accroissement de la sensibilité des alliages à la fissuration. En effet, une autre cause de fissuration peut être due à la concentration de contraintes à l'interface entre les phases dures telles que les carbonitrides et la matrice plus ductile lors du dépôt multi-couche. Ces concentrations de contraintes peuvent conduire à la formation de vides et à la propagation de fissures, comme l'ont souligné différents auteurs au cours de ces dernières années [87, 141,

142]. Cela concerne les carbonitrides mais aussi les autres précipités interdendritiques non refondus.

Afin d'obtenir une estimation de ces concentrations de contraintes à proximité des précipités non dissouts, on cherche à évaluer l'énergie localement stockée dans la microstructure par le biais de l'étude de la désorientation locale dans la matrice au voisinage des précipités d'intérêt. L'écroissage à proximité de la précipitation interdendritique a été évalué en utilisant des mesures de Kernel Average Miso-orientation (KAM) (Figure 4.11). La valeur KAM correspond à la valeur moyenne de la désorientation entre le pixel considéré et ses N premiers pixels adjacents. Une corrélation entre la valeur du KAM et la déformation plastique a été trouvée dans plusieurs articles pour les alliages à base de nickel et des aciers [143-145].

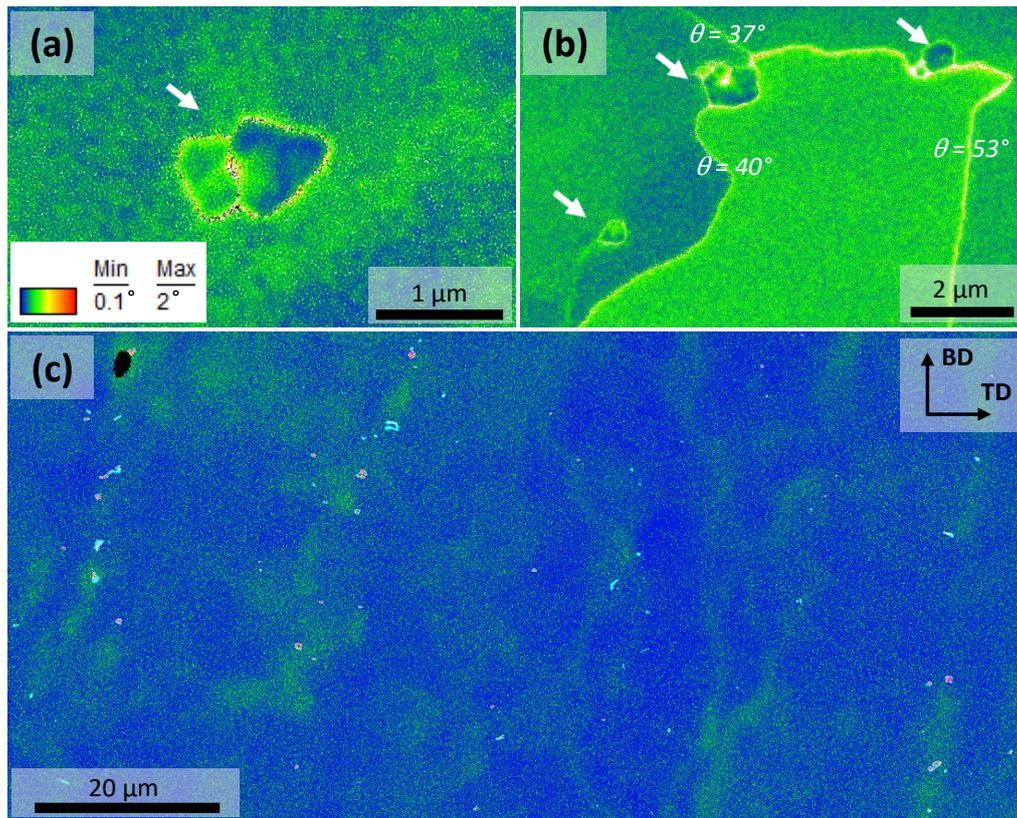


FIGURE 4.11 – Cartes de KAM autour de précipités interdendritiques indiqués par des flèches blanches (a) dans un grain et (b) près de HAGB ( $40^\circ$  et  $53^\circ$ ) dans l'alliage PASC0-01 brut de FA. (c) Carte KAM de plusieurs grains superposée avec la localisation des précipités interdendritiques en cyan ((Ta, Ti), (N, C)) et rouge ( $HfO_2$ ) dans l'alliage PASC0-01 brut de FA. Le pas de mesure est de 10 nm (MEB-EBSD).

Les cartes acquises (Figure 4.11) mettent en évidence la présence de précipités n'ayant pas été refondus lors du cyclage DED. Les phases interdendritiques ne semblent pas créer de désorientations cristallographiques à leur interface avec la matrice (Figure 4.11 (a-b)). En effet, la valeur du KAM au voisinage des précipités reste du même ordre de grandeur que celle à distance. Dans la carte Figure 4.11 (c), on peut remarquer que la valeur du KAM augmente au niveau de la zone interdendritique où les précipités sont observés. Cependant, cette augmentation peut être attribuée à la solidification dendritique et non à la présence de précipités. En effet, l'augmentation de la valeur du KAM doit être attribuée à l'accommodation cristallographique dans ces zones de faible désorientation entre les dendrites. Il n'y a donc pas d'écroissage dû aux précipités interdendritiques à leur interface et à leur proximité. Il semble donc que ces **précipités interdendritiques ne participent pas** à l'accroisse-

ment de la **sensibilité à la fissuration** des alliages lorsqu'ils ne sont pas refondus.

Ce résultat peut cependant être modéré par le fait que les mesures KAM ne prennent pas en compte la déformation qui pourrait apparaître à cause des dislocations stockées statistiquement dans la première étape de la déformation [146]. En effet, seules les dislocations géométriquement nécessaires (GNDs) sont détectées par EBSD [147, 148]. Des analyses supplémentaires pourraient permettre d'évaluer, à une échelle plus fine, le rôle des précipités interdendritiques et leur interaction avec la matrice en phase solide lors du cyclage thermique de la FA.

### 4.3 ) Rôle des contraintes thermiques et résiduelles

Le mécanisme de fissuration en phase liquide a pour origine les ségrégations de solidification qui stabilisent un film liquide aux joints de grains fortement désorientés. Cependant, sans contrainte thermique, ce film liquide ne mène pas à l'apparition de fissures. Les contraintes thermiques jouent donc un rôle essentiel dans la genèse et la propagation des fissures de la FA. Celles-ci apparaissent notamment à cause des contractions et dilatations thermiques provoquées par les gradients de température lors du cyclage thermique induit par le procédé DED.

#### 4.3.1 ) Effet des grandeurs thermiques sur l'évolution des contraintes lors et après l'élaboration par FA

Une caractérisation de la dureté à 50 gf a été conduite sur PASCo-01 afin de mettre en évidence les hétérogénéités de durcissement locales (Figure 4.12).

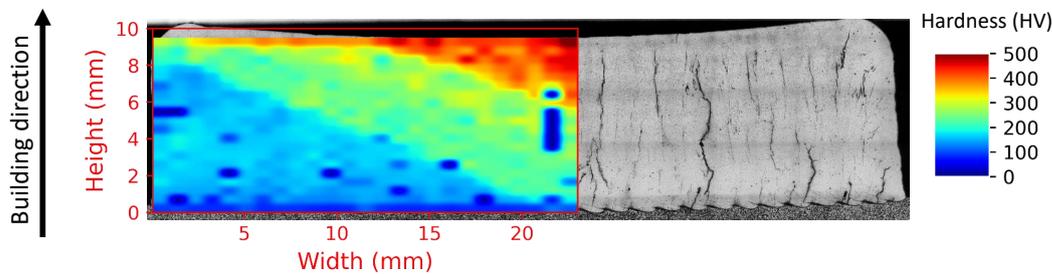


FIGURE 4.12 – Carte de dureté (50 gf) d'un échantillon de PASCo-01 dans l'état brut de FA (Poly-Shape, paramétrie P1-WP). Les zones de dureté nulle correspondent à des zones fissurées.

A 50 gf, on observe des différences de dureté entre le cœur de l'échantillon et les bords. De plus, on peut remarquer que les fortes duretés sont mesurées dans des zones où la chaleur semble s'accumuler. Les bords extérieurs, qui sont des zones de refroidissement rapide du fait de la convection apportée par l'environnement ambiant, présentent des valeurs de dureté plus faible. De la même manière, les premières couches de l'échantillon, qui sont des zones où la chaleur est rapidement évacuée par le substrat froid en contact direct avec un plateau en acier faisant office de puits thermique, sont caractérisées par des valeurs de dureté plus basse que le centre du BU où la chaleur est évacuée moins facilement. L'hypothèse retenue pour expliquer ces variations locales de dureté s'appuie donc sur les variations locales de la vitesse de refroidissement au cours de l'élaboration, qui mènent à des variations de la taille des dendrites qui se répercutent sur la dureté par le biais d'un effet Hall-Petch inversé appliqué aux dendrites. Les fortes vitesses de refroidissement aux bords ou dans les premières couches induisent un affinement de la taille des dendrites, qui se traduit par une dureté diminuée. À l'inverse, l'accumulation

de chaleur au centre des BU mène à des microstructures plus grossières, et donc à des niveaux de dureté plus élevés.

Chechik *et al.* ont aussi observé des variations de dureté dans des échantillons 3D [149]. Ils ont proposé l'explication suivante : une augmentation de la taille du bain liquide, pouvant être due à une accumulation de chaleur, peut mener à une diminution de la vitesse de refroidissement et des transitions microstructurales. Ces transitions peuvent affecter l'anisotropie des échantillons et affecter elles aussi la dureté.

Afin de valider cette hypothèse, des mesures de distance ont été effectuées entre les bras primaires des dendrites ( $\lambda_1$ ), de sorte à pouvoir proposer une quantification des vitesses de refroidissement dans le BU au cours de l'élaboration. En effet, à partir de ces mesures, on peut calculer la vitesse de refroidissement ( $\dot{T}$ ) lors de la croissance des dendrites au cours de la solidification. Cependant, aucune loi n'est renseignée dans la littérature pour les superalliages à base de cobalt durcis par précipitation de la phase  $\gamma'$ . Dans les superalliages à base de nickel, plusieurs lois empiriques ont été établies [150-152]. Étant donné que les propriétés thermiques des superalliages à base de cobalt sont relativement proches de celles des superalliages à base de nickel [153], la loi de Zhang *et al.* a été retenue (Équation 4.2) [150].

$$\lambda_1 = 134,43 \times |\dot{T}|^{-0,26} \quad (4.2)$$

D'après Zhang *et al.*, cette loi est relativement insensible à la composition chimique des superalliages à base de nickel et du moyen d'élaboration [150]. A partir de cette loi, les vitesses de refroidissement au moment de la solidification ont été mesurées sur au moins 50 distances interdendritiques par hauteur et sur plusieurs zones centrales dans l'échantillon. La vitesse de refroidissement moyenne a ensuite été obtenue pour chaque hauteur (Figure 4.13).

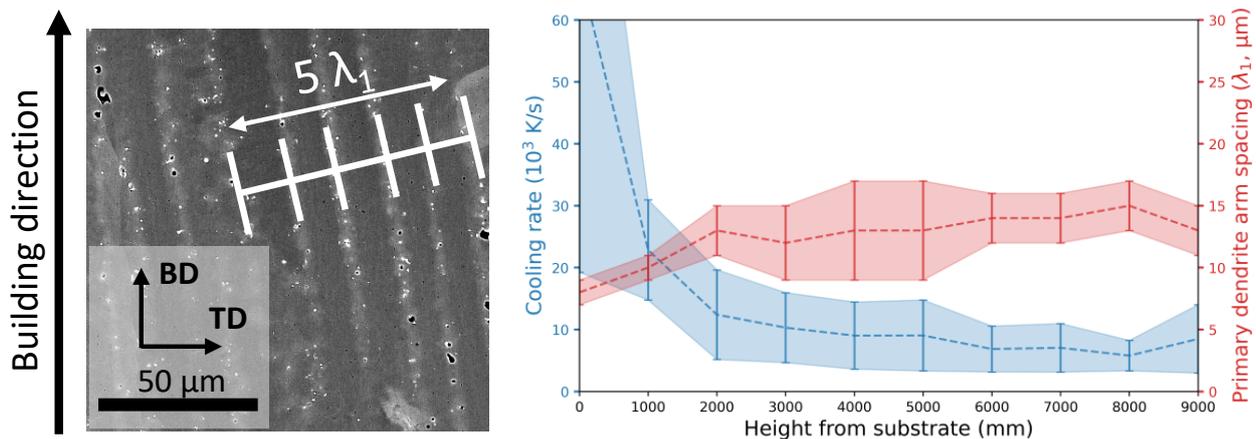


FIGURE 4.13 – Obtention des vitesses de refroidissement selon la hauteur d'un BU à partir des distances entre les bras de dendrites primaires de PASC0-01 dans l'état brut de FA (Poly-Shape, paramétrie P1-WP).

Cette campagne de mesures des distances interdendritiques vient confirmer le fait que la vitesse de refroidissement évolue lors de l'élaboration des BU. Sur les premières couches, le substrat fait office de puits thermique provoquant un refroidissement rapide de l'alliage. Cependant, à partir de 2 mm de hauteur, la vitesse de refroidissement se stabilise et atteint un plateau jusqu'à la fin de l'élaboration (Figure 4.13). Ce plateau est déterminé autour de  $10^4$  K/s, ce qui est cohérent avec les vitesses de refroidissement observées en DED [25]. Ces mesures permettent de valider la loi utilisée mais elles

n'expliquent pas les variations de dureté dans la hauteur puisque la vitesse de refroidissement ne varie presque plus au-delà de 2 mm de hauteur, contrairement à la dureté.

Une autre caractéristique microstructurale peut permettre d'expliquer ces variations de dureté dans la hauteur des BU. En effet, lors du cyclage thermique lié au dépôt multi-couche, la précipitation durcissante  $\gamma'$  subit un cycle thermique avec les accumulations de chaleur susceptibles de faire croître et de modifier localement la taille des précipités et donc le durcissement du matériau.

La précipitation  $\gamma'$  a donc été caractérisée dans l'état brut de FA par le biais d'images MEB-BSE réalisées au cœur d'un BU et selon la direction de fabrication. Au moins 1100 précipités ont été caractérisés, pour chaque altitude. Les mesures ont été réalisées sur plusieurs zones avec une macro ImageJ (Figure 4.14 (b-c)).

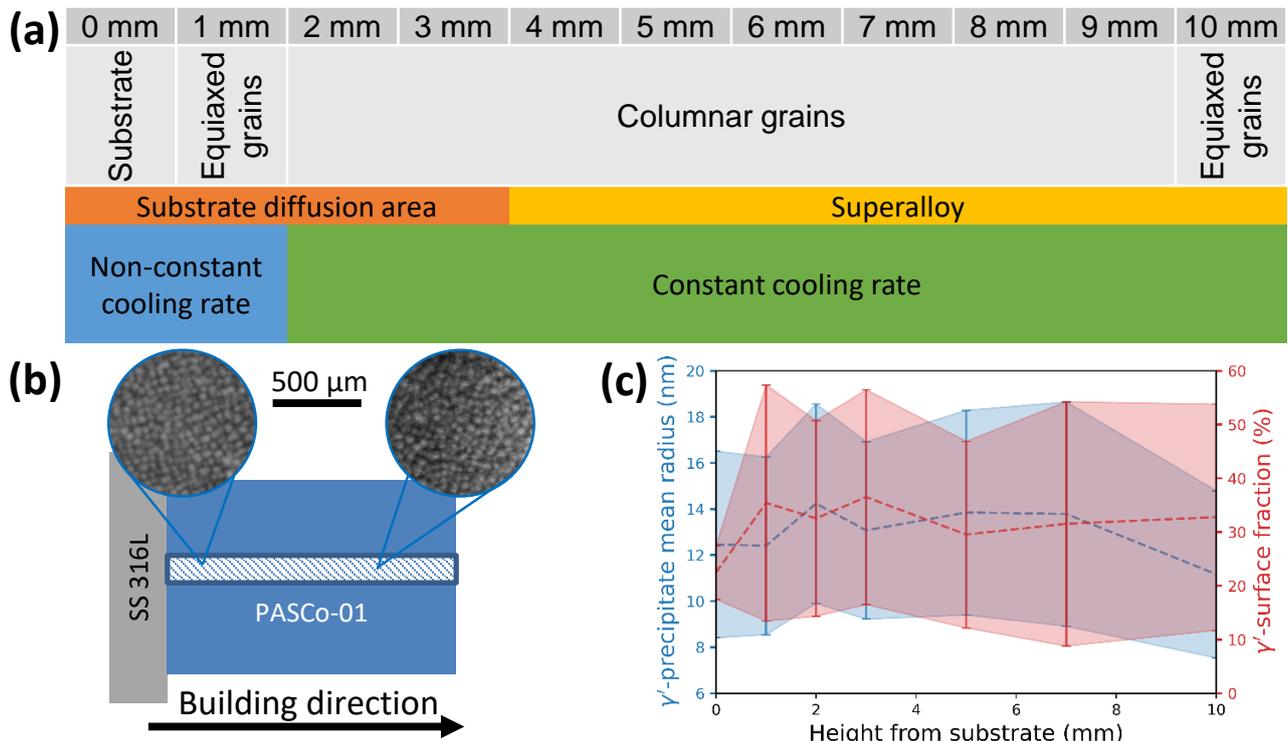


FIGURE 4.14 – (a) Évolution de la microstructure en fonction de la distance au substrat et de la vitesse de refroidissement, (b) schéma de la zone d'intérêt étudiée vis-à-vis de la précipitation  $\gamma'$  et (c) évolution de la précipitation  $\gamma'$  en fonction de la hauteur dans un BU de PASC0-01 dans l'état brut de FA (Poly-Shape, paramétrie P1-WP).

La réalisation de ces mesures de la taille des précipités s'est avérée délicate du fait de l'état brut de FA de la microstructure, les précipités n'ayant pas subi de traitement thermique et étant donc très fins. Le rayon moyen mesuré est de l'ordre de 12 nm. Cette valeur ne semble être affectée ni par la diffusion du substrat dans les premières couches, ni par la variation de la vitesse de refroidissement, et reste quasiment constante sur toute la hauteur du BU. Seule la dernière couche présente une légère diminution de taille des précipités durcissants, à cause de l'absence d'élévation successive de température. Cette précipitation semble donc s'être formée suite à la solidification et au cours du refroidissement et n'évolue que très faiblement avec le cyclage thermique induit par le procédé DED, contrairement à ce qui a pu être observé dans les superalliages à base de nickel élaborés par le procédé EBM [29]. Quant à la fraction surfacique des précipités, celle-ci est très difficilement quantifiable. Sa valeur moyenne (malgré le fort écart-type) semble se situer autour de 30 % (Figure 4.14 (c)). Les précipités durcissants

ne peuvent donc pas expliquer la variation de la dureté dans la hauteur des BU.

Une dernière cause à la variation de la dureté peut être envisagée : les contraintes thermiques issues de l'élaboration du BU et converties sous forme de contraintes résiduelles après le refroidissement de la pièce pourraient être à l'origine des variations de dureté mesurées. Ces contraintes résiduelles ont donc été estimées puisqu'elles sont potentiellement à l'origine d'un écrouissage local du matériau, menant aux variations de dureté locales observées à 50 gf.

Dans les échantillons de FA en superalliages à base de cobalt, il peut être difficile de mesurer les contraintes résiduelles. En effet, la mesure des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X qui consiste à mesurer la variation de la distance inter-réticulaire d'une famille de plans cristallins ( $\Delta d_{hkl}$ ) s'obtient en mesurant le déplacement du pic de diffraction de ce plan ( $\Delta \theta_{hkl}$ ). Or, la diffraction des rayons X sur ces matériaux très texturés ayant de gros grains et des gradients de composition peut se révéler difficilement interprétable. Il existe d'autres méthodes moins accessibles comme la diffraction de neutrons ou la méthode du pilier usiné par FIB. La méthode retenue, bien que qualitative, permet de calculer ces contraintes après découpe de l'échantillon à partir des empreintes de dureté [154-157].

A partir de la méthode de Suresh *et al.* [154], les intensités des contraintes résiduelles peuvent être obtenues en comparant les longueurs des diagonales ( $L_1$  et  $L_2$ ) et l'aire ( $A_{real}$ ) des empreintes de dureté. Cette méthode de calcul revient à effectuer un rapport entre l'aire d'une empreinte en l'absence de contraintes résiduelles ( $A_{nom} = \frac{1}{2}(\frac{L_1+L_2}{2})^2$ ) et l'aire de l'empreinte réellement mesurée dans le matériau ( $A_{real}$ ). Dans le cas le cas d'un indenteur Vickers, si le matériau ne contient aucune contrainte résiduelle alors  $\frac{A_{real}}{A_{nom}} = 1 = c_0$ . Dans l'Équation 4.3, interviennent aussi des paramètres spécifiques à l'indenteur utilisé. Pour un indenteur Vickers les valeurs de ces paramètres spécifiques ont été obtenues par Carlsson *et al.* [155, 156] : une constante  $C = 3$ , une valeur représentative de la déformation plastique effective  $\epsilon_{repr} = 0,08$  et le rapport des aires  $c_0 = 1$ . Cette équation est aussi dépendante de la charge de l'indenteur multipliée par l'accélération de la pesanteur ( $P$ ) et de paramètres matériaux tels que la limite d'élasticité ( $\sigma_0$ ) et le coefficient d'écrouissage ( $n$ ).

$$\sigma_{res} = \sigma_0 \left( \left[ \frac{8 \times P}{C \times \sigma_0 \times (L_1 + L_2)^2} \right]^{\frac{1}{n}} - \epsilon_{repr} \right)^n \times \left( e^{\frac{c_0^2 - \frac{8 \times A_{real}}{(L_1+L_2)^2}}{0,32}} - 1 \right) \quad (4.3)$$

La limite d'élasticité,  $\sigma_0$ , et le coefficient d'écrouissage,  $n$ , sont déterminés à partir d'essais de traction à température ambiante sur les alliages PASC0 provenant d'études antérieures [112]. Ces grandeurs ont été obtenues par régression polynomiale sur la partie plastique des courbes contraintes/déformation [157].

Les contraintes résiduelles dans le plan de coupe ont été mesurées à partir de cette loi sur deux lignes allant d'un bord extérieur vers le centre (Figure 4.15) ou sur deux colonnes allant du substrat vers le haut du BU (Figure 4.16).

La Figure 4.15 montre les variations de contraintes résiduelles dans le sens horizontal du BU. Au bord de l'échantillon, à 0 mm sur les profils, les contraintes sont proches de zéro mais en se rapprochant du centre des BU, vers 25 mm, celles-ci diminuent jusqu'à environ -200 MPa (Figure 4.15). Le BU est donc en compression en son centre. Il ressort aussi que les contraintes en compression augmentent avec la dureté. A noter que la dureté nulle vers 23 mm est due à une fissure.

La Figure 4.16 montre les variations de contraintes résiduelles dans la hauteur du BU. Proche du substrat, la contrainte est positive en traction. Celle-ci diminue ensuite progressivement jusqu'à changer de signe et devenir une contrainte en compression. La valeur de ces contraintes de compression augmente jusqu'à environ 9 mm, soit au niveau de l'avant dernière couche. Dans la toute dernière

couche, la valeur de contrainte diminue sans pour autant repasser en traction.

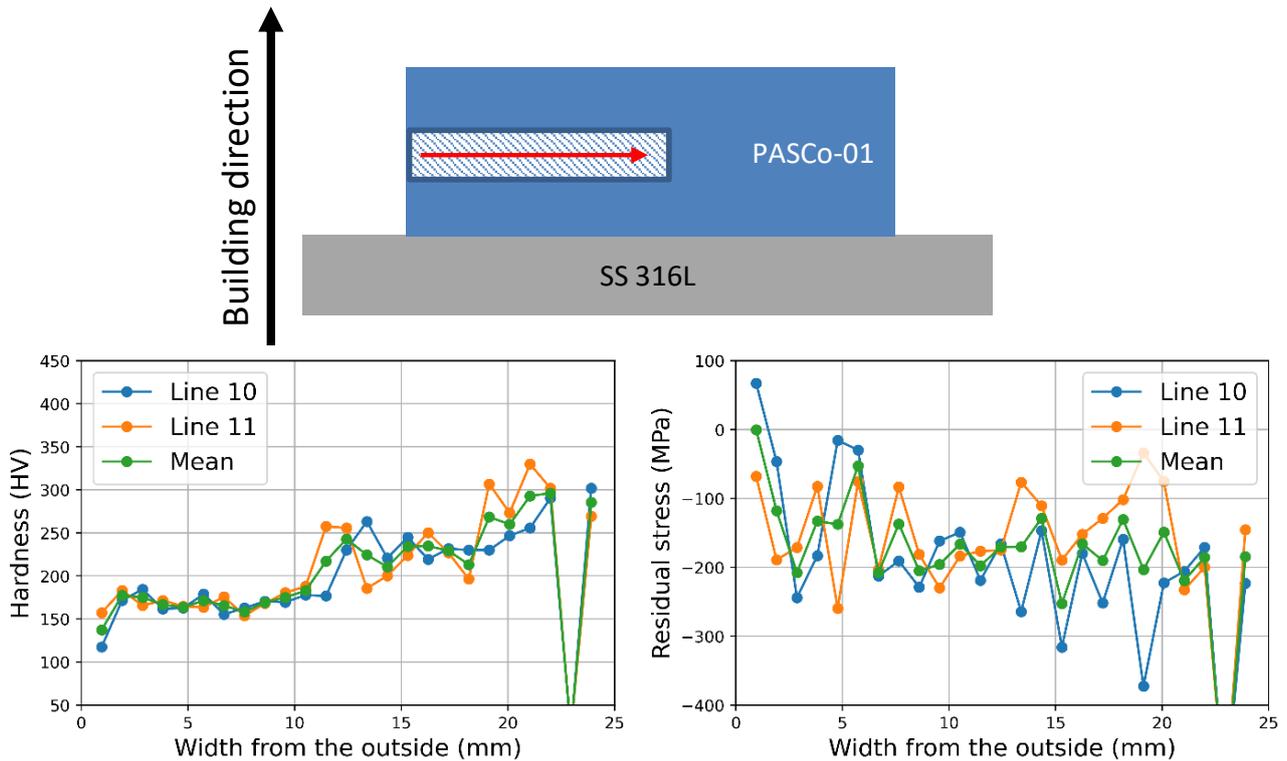


FIGURE 4.15 – Profils de dureté (50 gf) et des contraintes résiduelles de deux lignes centrales à mi-hauteur dans PASC0-01 dans l'état brut de FA (Poly-Shape, paramétrie P1-WP). Les duretés nulles correspondent à des zones fissurées.

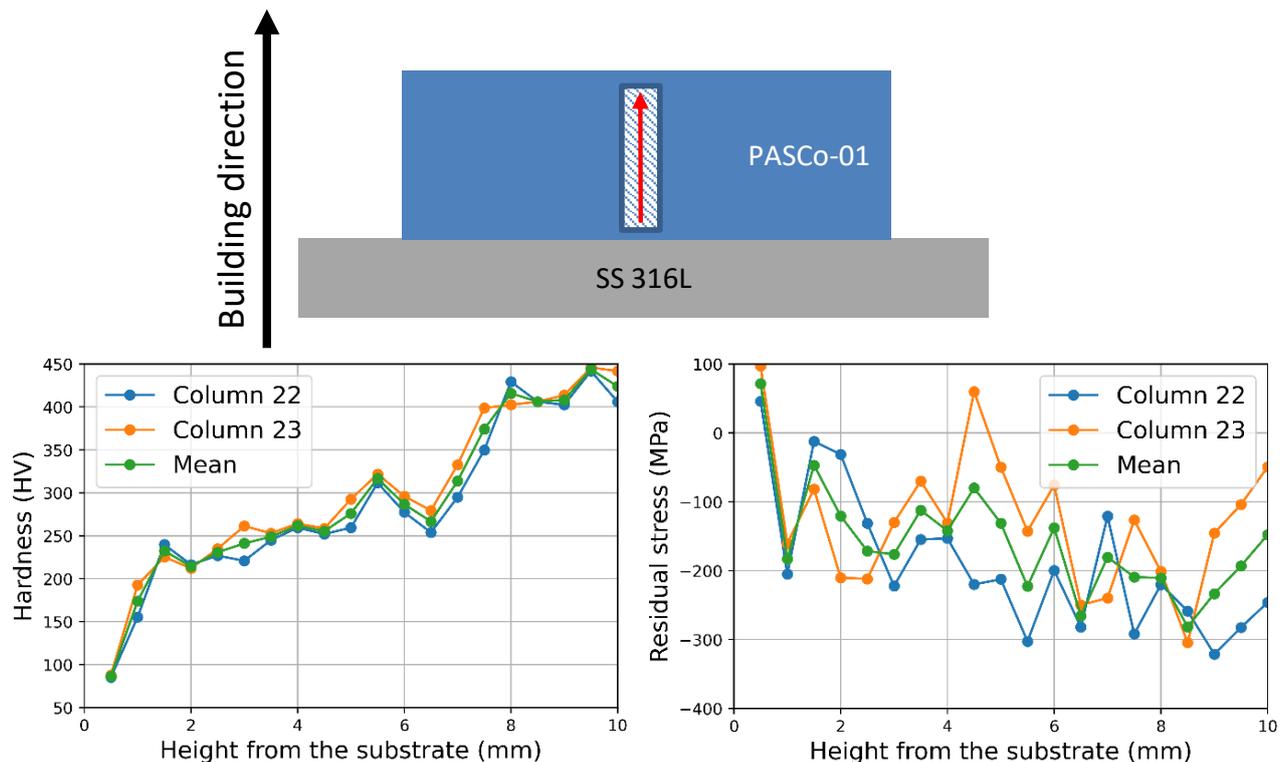


FIGURE 4.16 – Profils de dureté (50 gf) et des contraintes résiduelles de deux colonnes centrales à mi-largeur dans PASC0-01 dans l'état brut de FA (Poly-Shape, paramétrie P1-WP).

On peut remarquer que les contraintes résiduelles dans le plan de coupe sont en majorité en compression, ce qui est en accord avec la littérature [25]. Ces contraintes en compression sont dues aux contractions thermiques des couches formées lors du dépôt des couches supérieures. A proximité des bords du BU, on observe des contraintes en traction ou proches de zéro. Les valeurs des contraintes semblent être corrélées à l'évolution des valeurs de dureté. En effet, lorsque la dureté augmente, la valeur des contraintes résiduelles en compression augmente également. Ces contraintes résiduelles participent à l'écroûissage du matériau, ce qui augmente sa dureté.

Bien que les contraintes mesurées soient presque exclusivement des contraintes de compression, elles sont mesurées post-FA dans un BU froid et non pendant l'élaboration. Ces contraintes résiduelles de compression proviennent des contraintes thermiques qui varient au cours de la fabrication. Au fur et à mesure que le BU est construit, les contraintes de traction dans la zone fondue se transforment en compression lorsqu'une nouvelle couche est élaborée [23, 61]. Ces contraintes s'accroissent alors dans les couches précédentes lors de l'élaboration de nouvelles couches. On observe bien que sur les profils des colonnes (Figure 4.16), les derniers points sont moins comprimés et proches de zéro, ce qui rejoint les observations de la littérature. Il faut cependant signaler que cette méthode n'est pas quantitative. Les variations entre les deux lignes ou les deux colonnes de mesures sont non-négligeables, bien qu'elles soient assez proches dans le BU. La petite taille des empreintes de dureté les rend sensibles à la position dans les bains de fusion qui, n'ayant pas les mêmes gradients thermiques entre le haut et le bas du bain, ne présentent pas une dureté homogène. De plus, l'apparition de fissures dans le matériau ou la découpe de celui-ci a pu affecter l'intensité des contraintes résiduelles en les relaxant partiellement. Cette méthode ne nous permet que de donner une tendance qui doit être confirmée par la littérature.

Ces contraintes thermiques lors de la FA ont été mises en évidence avec ces mesures. Dans la **zone fondue**, que cela soit le bain de fusion en cours de solidification ou les zones ayant subi des liquations, les **contraintes** sont en **traction**. Celles-ci participent à **écarter les joints de grains fortement désorientés**, menant à l'**ouverture de fissures**. Ces fissures, une fois formées, peuvent se **propager de couche en couche** grâce à la présence de **contraintes en traction** à chaque solidification de la couche nouvellement déposée. Ces fissures ne se referment pas dans la suite de l'élaboration, lorsqu'elles subissent des contraintes en compression, car aucun liquide ne vient les remplir. Elles forment ainsi des lieux privilégiés pour l'amorçage des fissures des couches supérieures en cours d'élaboration. Cela est notamment visible sur les BU ayant de faibles taux de recouvrement avec une microstructure très colonnaire (Figure 4.17).

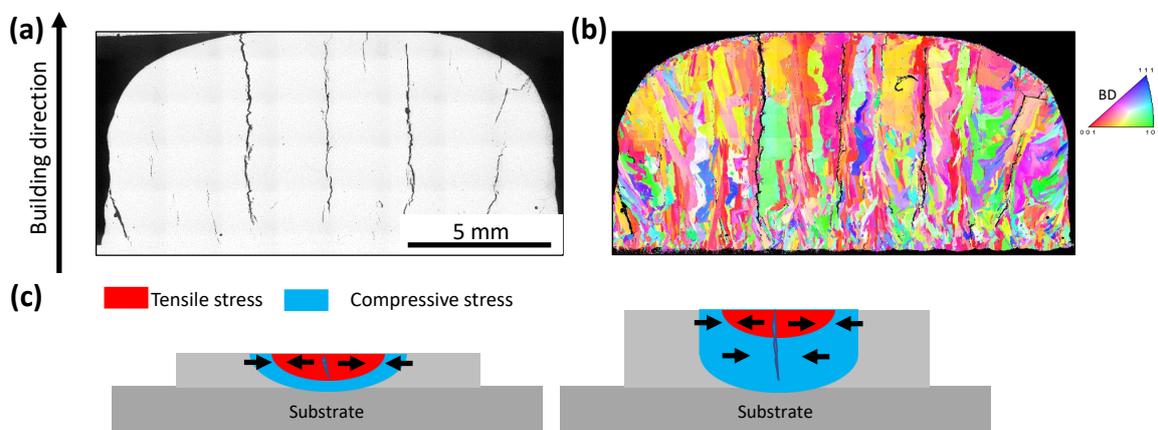


FIGURE 4.17 – (a) Macrographie optique, (b) figure de pôles inverses selon la direction de fabrication et (c) schéma de la propagation de fissures dans un BU multi-couche de PASC0-03 (AddUp, paramétrie 219, taux de recouvrement de 30 %).

### 4.3.2 ) Effet du préchauffage du substrat

Les paramètres machines affectent directement les gradients thermiques et donc les contraintes en résultant. Afin de limiter ces gradients et donc ces contraintes, un préchauffage du substrat a été envisagé. Le préchauffage a été testé sur l'alliage PASCo-01, très fissurant. Le substrat a été chauffé à 450°C à l'aide d'un chalumeau puis un BU a été élaboré sur celui-ci. Ce BU a été caractérisé et sa réponse à la fissuration a été comparée à un BU du même alliage réalisé dans les mêmes conditions mais sans préchauffage (Tableau 4.3).

Alliage	Paramètres	Préchauffage	Fissuration (%)	Porosité (%)
PASCo-01	2000 W, 900 mm/min, 12 g/min (P1-WP)	∅	1,26	0,83
PASCo-01	2000 W, 900 mm/min, 12 g/min (P1-P)	450°C	0,92	0,57

TABLE 4.3 – Fissuration et porosité avec et sans préchauffage dans l'alliage PASCo-01 (Poly-Shape : 2000 W, 900 mm/min, 12 g/min).

L'application d'un préchauffage du substrat modifie la réponse à la fissuration du BU qui présente une fissuration moindre. Dans les deux BU comparés, il n'y a ni modification chimique des compositions, ni modification des paramètres machines : seul le préchauffage à basse température du substrat diffère. La modification de la sensibilité à la fissuration s'explique donc par la modification du gradient thermique lors de l'élaboration menant à une diminution des contraintes thermiques [158]. C'est ce qu'illustrent les cartes de dureté à 50 gf réalisées sur ces deux BU (Figure 4.18).

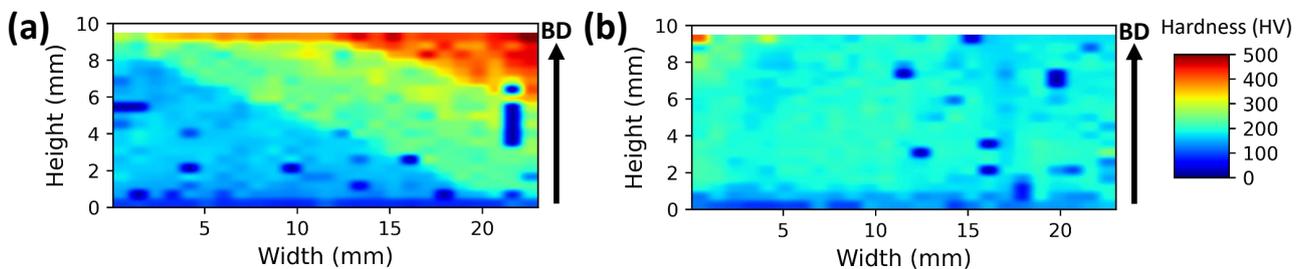


FIGURE 4.18 – Cartes de dureté (50 gf) d'un échantillon de PASCo-01 dans l'état brut de FA (a) sans et (b) avec un préchauffage du substrat à 450°C (Poly-Shape : 2000W, 900mm/min, 12g/min).

Les cartes de dureté révèlent que le BU préchauffé est plus homogène avec une dureté globalement moins élevée que celle du BU sans préchauffage. Il apparaît que le préchauffage réduit l'écrouissage du BU et donc les contraintes thermiques et résiduelles. En effet, les dilatations et contractions thermiques sont réduites, puisque la différence de température entre la partie en cours de solidification et la zone déjà solidifiée en dessous est atténuée.

Malgré ces bons résultats, le préchauffage n'a pas été reconduit par la suite, à la demande de Poly-Shape, du fait de sa faible reproductibilité au chalumeau.

Les observations précédentes mettent en évidence la présence de contraintes lors du procédé de FA. Ces contraintes, couplées à la présence d'un film liquide aux joints de grains, favorisent l'apparition de fissures dans les BU des alliages PASCo élaborés par FA. Ces observations sont transposables à tous les BU élaborés par FA puisque les variations de température provoquent systématiquement des contractions et dilatations. Cependant, entre les différentes paramétries, l'intensité des gradients

thermiques peut varier ainsi que l'intensité des contraintes thermiques et résiduelles. Cela mène à des sensibilités différentes des BU vis-à-vis de la fissuration. Cela révèle aussi une autre caractéristique importante à prendre en compte dans le mécanisme de fissuration : en plus des niveaux de contraintes différents entre BU selon le jeu de paramètres utilisé, les évolutions microstructurales, en termes de morphologie et de taille des grains, issues des différentes paramétries semblent affecter directement la résistance des alliages à la fissuration. En effet, dans le chapitre 3, il a été observé que les paramétries testées mènent à des microstructures et des taux de fissuration différents.

#### 4.4 ) Rôle des joints de grains

Dans les superalliages PASCo élaborés par DED, la fissuration s'observe exclusivement aux joints de grains fortement désorientés de plus de 20°. Cependant, tous les joints de grains fortement désorientés ne sont pas fissurés. La structure granulaire a donc un impact majeur sur la sensibilité à la fissuration.

Afin d'évaluer ces liens entre la fissuration et la microstructure, les caractérisations optiques de la fissuration ont été couplées à des cartographies EBSD des joints de grains. A partir de ces cartes, les différentes catégories de joints de grains (*High Angle Grain Boundary*, HAGB; *Low Angle Grain Boundary*, LAGB; *Macle*,  $\Sigma 3$ ), ont été décorrélées *via* un script python d'analyse d'images (Figure 4.19).

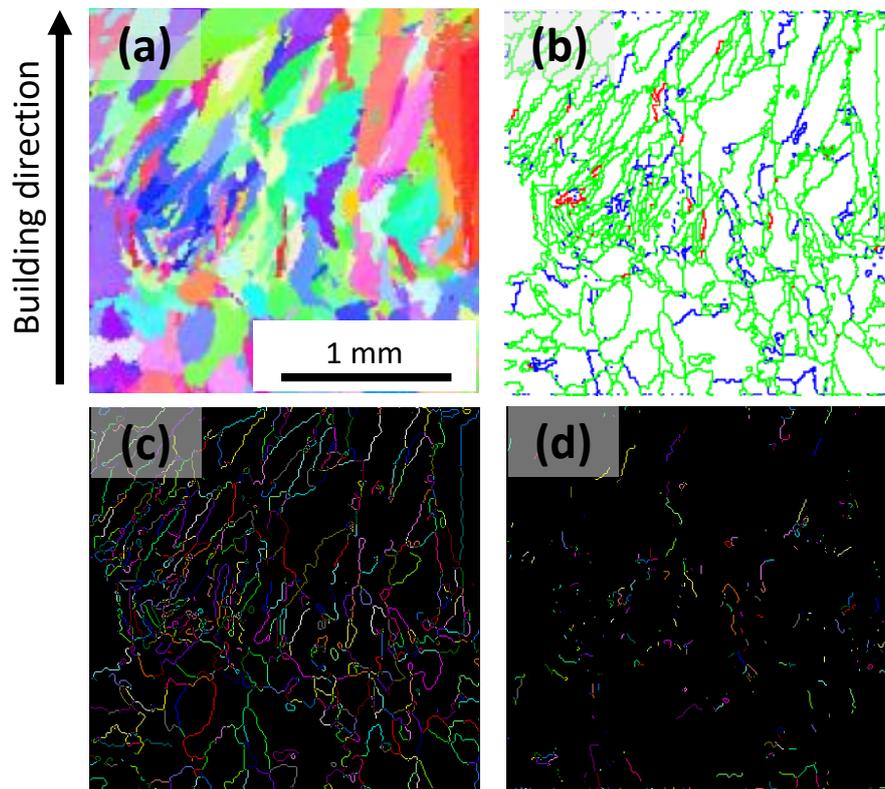


FIGURE 4.19 – (a) Figure de pôles inverses selon le sens de fabrication, (b) cartes des joints de grains (Macle  $\Sigma 3$  en rouge, LAGB en bleu et HAGB en vert), (c) carte des HAGB et (d) carte des LAGB dans l'alliage PASCo-01 (jeu de paramètres 219).

Les mesures EBSD ont permis d'obtenir les densités de joints de grains, de HAGB et de LAGB ainsi que leurs longueurs. Ces grandeurs ont été mises en regard des réponses à la fissuration en fonction des paramétries utilisées dans les alliages PASCo-01 (Figure 4.20) et PASCo-03 (Figure 4.21).

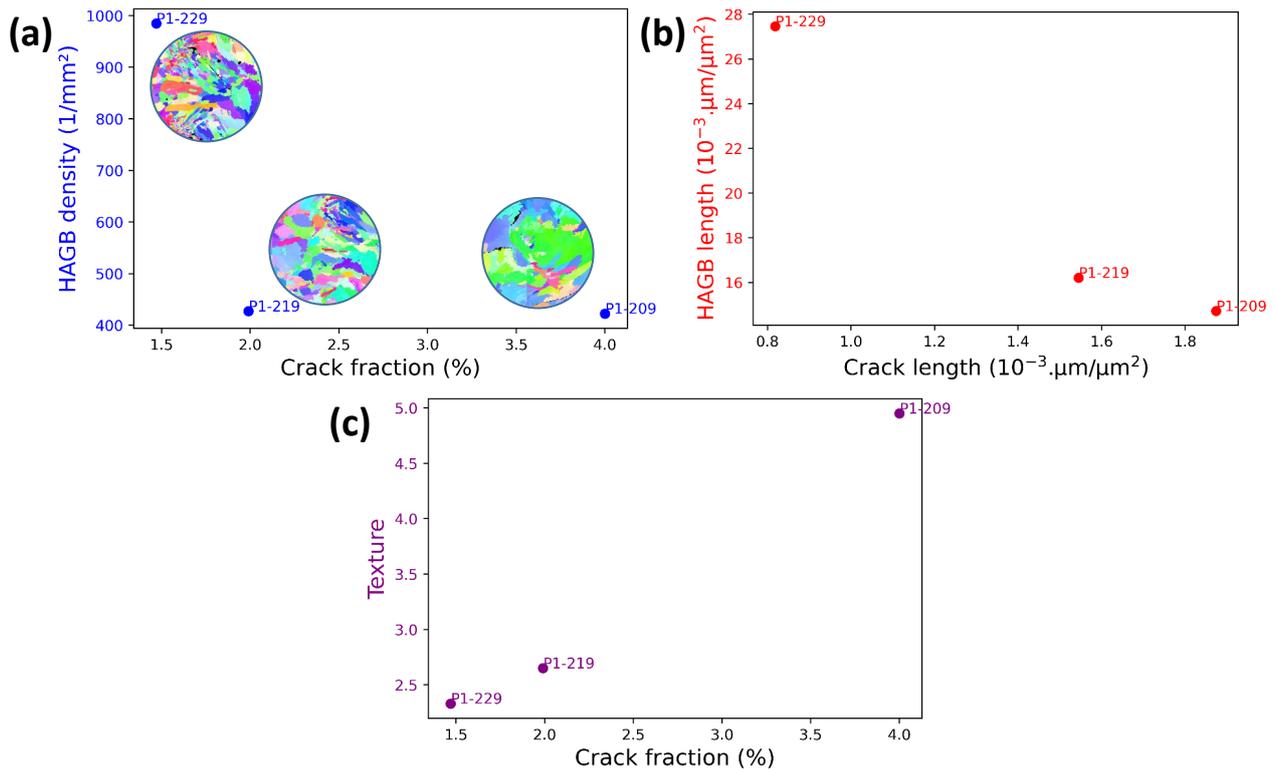


FIGURE 4.20 – Lien entre (a) densité de HAGB, (b) longueur totale des HAGB normalisée, (c) texture et fissuration pour différents BU issus de différents jeux de paramètres de PASCo-01. P1-2XX signifie PASCo-01 paramétrie 2XX chez Poly-Shape.

Les points présentés sur les graphes sont issus des caractérisations des BU de PASCo-01 élaborés avec les paramétries 209, 219 et 229 chez Poly-Shape. Il s'avère que chaque BU a un taux de fissuration différent en fonction de la paramétrie utilisée lors de son élaboration. Au vu de la Figure 4.20, ce taux de fissuration semble être corrélé à la structure granulaire des BU. En effet, même si le nombre de points est limité sur cet alliage, des tendances semblent se dégager :

- Plus la densité de HAGB est importante, plus les BU sont résistants à la fissuration.
- Plus la longueur totale des HAGB est grande, plus la longueur totale des fissures est petite.
- Moins la texture est marquée, moins les BU fissurent.

Les paramètres microstructuraux ont été à nouveau mis en relation avec la réponse à la fissuration des BU pour l'alliage PASCo-03. Cet alliage dispose de beaucoup plus de points car plus de BU ont été élaborés. De plus, les BU issus de chez Poly-Shape (PS) et AddUp (AU) sont regroupés sur les graphiques. Bien que les alliages PASCo-01 et -03 soient différents et que les différents jeux de paramètres mènent à des réponses à la fissuration différentes, on observe les mêmes tendances générales dans les deux cas : les **taux de fissuration élevés** se retrouvent pour de **faibles densités** et de **faibles longueurs cumulées de HAGB**.

Une faible densité de joints de grains avec de longs joints de grains concentre les solutés et les contraintes sur quelques interfaces. Celles-ci sont donc particulièrement sensibles à la fois à la liquation mais aussi aux contraintes thermiques. Cependant, si on pousse cette tendance à l'extrême, on se retrouve dans la configuration d'une microstructure monocristalline, intrinsèquement sans joint de grains : cette microstructure fortement texturée apparaît non fissurée dans l'état brut de FA pour un superalliage à base de nickel à forte fraction de phase  $\gamma'$  [29, 38]. En effet, aucun HAGB n'est présent dans une microstructure monocristalline, il n'y a donc aucun site d'amorçage de fissures *via*

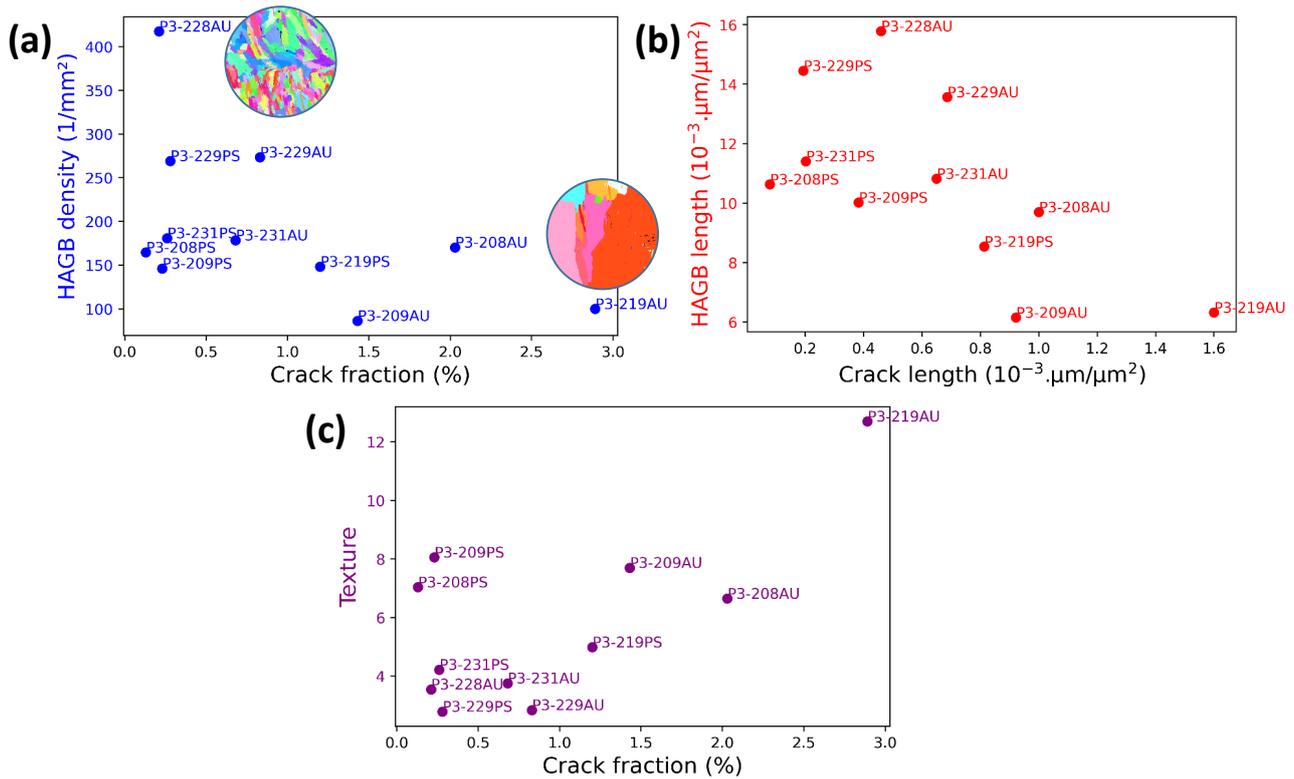


FIGURE 4.21 – Lien entre (a) densité de HAGB, (b) longueur totale des HAGB normalisée, (c) texture et fissuration pour différents BU issus de différents jeux de paramètres de PASC0-03. P3-2XXYY signifie PASC0-03 paramétrie 2XX, YY est rapporté à Poly-Shape pour YY=PS ou à AddUp pour YY=AU.

un mécanisme de fissuration en phase liquide puisque celles-ci sont exclusivement retrouvées à ce type de joints de grains.

Au contraire, une microstructure ayant une forte densité de HAGB cumulant une longueur totale élevée et une faible texture s'avère être une microstructure peu sensible à la fissuration en phase liquide. Cela revient à une microstructure à grains équiaxes. Cela peut s'expliquer par la présence de nombreux joints de grains, qui induisent une répartition des ségrégations de solidification sur une grande densité d'interfaces. Cela a pour effet de limiter la stabilisation d'un film liquide ou la précipitation de phases interdendritiques et d'augmenter l'énergie d'interface solide/liquide  $\gamma_{SL}$  et, *in fine*, de diminuer la sensibilité aux fissures [27, 31]. De plus, l'augmentation de cette densité de joints de grains diminue aussi la largeur des canaux de film liquide ( $h$ ), permettant de mieux distribuer et accommoder les contraintes thermiques sur une plus grande densité d'interfaces [29, 33, 38, 99].

Ces observations mettent en évidence l'**effet majeur** de la **microstructure** et donc des paramètres procédé sur la **sensibilité** à la **fissuration** des alliages. Les **microstructures** ont un impact direct sur les **ségrégations chimiques**, qui se font préférentiellement au niveau des joints de grains, et sur l'**accommodation des contraintes thermiques**, responsables de la fissuration en phase liquide. Toutefois, l'effet de ces microstructures peut être atténué en agissant directement sur la composition chimique des alliages.

## Conclusion du chapitre 4

Dans les superalliages à base de cobalt élaborés par DED, on observe une microstructure hétérogène, colonnaire, texturée et sous contrainte. Dans cette microstructure des **fissures s'amorcent à l'état liquide et se propagent sous l'effet des contraintes thermiques**. Le mécanisme de fissuration dans les superalliages à base cobalt élaborés par DED est le suivant :

- La **solidification** de l'alliage qui s'effectue après le dépôt des poudres fondues et le passage du laser engendre des **ségrégations chimiques** (notamment en éléments mineurs tels que le bore ou le zirconium), qui **abaissent** localement les **températures de fusion** et peuvent mener à la **précipitation de phases indésirables** (Figure 4.22 (a)).
- Le dépôt d'une nouvelle couche mène à la refusion ou la **liquation** des zones ségréguées et des phases indésirables, ce qui crée un film liquide uniquement à certains joints de grains, les **joints de grains plus désorientés** (HAGB) (Figure 4.22 (a)).
- Sous l'effet des **contractions** et des **dilatations thermiques** dues au cyclage du procédé, des cavités peuvent germer, coalescer et initier des fissures aux joints de grains ayant subi des liquations. Ces fissures sont caractéristiques et facilement identifiables par la structure de solidification dendritique visible au niveau de leur faciès (Figure 4.22 (b)).
- Dans la microstructure colonnaire brute de FA, les **fissures** peuvent ensuite se **propager** le long des joints de grains à l'état liquide ou solide toujours sous l'effet des contraintes thermiques, donnant des fissures observables sur plusieurs couches.

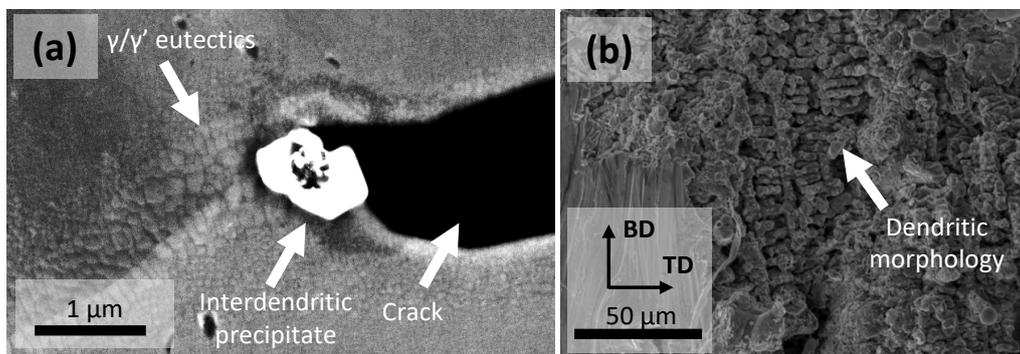


FIGURE 4.22 – (a) Précipités interdendritiques et eutectiques  $\gamma$ - $\gamma'$  aux abords de fissures (MEB-BSE) et (b) structure dendritique dans d'un faciès de fissure dans l'alliage PASC0-01 (MEB-SE).

Plusieurs solutions peuvent être envisagées afin de **réduire la sensibilité** des alliages à la fissuration en phase liquide :

- **Contrôler la microstructure** afin de limiter l'intensité des ségrégations et des contraintes thermiques au niveau des joints de grains. Cela peut passer par la modification des paramètres procédé comme les stratégies de dépôt. Cela peut aussi passer par la déstabilisation des bains de fusion et l'augmentation du nombre de sites de nucléation de grains et donc des HAGB *via* l'introduction d'ultrasons au cours de la FA.
- **Modifier les compositions chimiques** afin de limiter les ségrégations en éléments mineurs et ainsi limiter la stabilité du film liquide aux joints de grains à basse température. Cela doit être réalisé en prenant en compte le rôle de ces éléments mineurs dans les compositions chimiques afin de ne pas détériorer les propriétés mécaniques à chaud de ces superalliages.



---

# CONTRÔLE DES MICROSTRUCTURES

---

## Sommaire du chapitre

---

<b>Introduction . . . . .</b>	<b>132</b>
<b>5.1 Effets thermiques sur la microstructure brute de FA . . . . .</b>	<b>132</b>
5.1.1 Calcul des grandeurs thermiques . . . . .	132
5.1.2 Obtention des cartes de transition de microstructures colonnaires vers équiaxes	137
5.1.3 Carte de transition de microstructures colonnaires vers équiaxes des alliages PASCo . . . . .	139
<b>5.2 Modification des stratégies de lasage . . . . .</b>	<b>139</b>
5.2.1 Observations microstructurales . . . . .	141
5.2.2 Simulations thermiques . . . . .	146
<b>5.3 Implémentation d’ultrasons . . . . .</b>	<b>152</b>
5.3.1 Montage expérimental . . . . .	153
5.3.2 Observations microstructurales de l’état brut de FA . . . . .	155
5.3.3 Observations microstructurales à la suite de traitements thermiques . . . . .	160
<b>Conclusion du chapitre 5 . . . . .</b>	<b>161</b>

---

## Introduction

Lors de l'élaboration par DED des superalliages PASCo, il a été observé que la fissuration intervient exclusivement aux joints de grains fortement désorientés (HAGB) (voir chapitre 4). La maîtrise du nombre de ces HAGB, de leur géométrie et de leur longueur dans les microstructures brutes de solidification est donc une voie possible de réduction de la fissuration en FA. En effet, la maîtrise de cette microstructure brute de FA permet également de réduire l'intensité des ségrégations chimiques de solidification et de mieux répartir les contraintes thermiques, et cela sans modification de la composition chimique des alliages. L'objectif de ce chapitre est de présenter les stratégies d'optimisation de la microstructure brute de FA, à savoir la maîtrise des paramètres procédé, la modification des stratégies de dépôt et l'introduction de l'émission d'ultrasons au cours de l'élaboration.

### 5.1 ) Effets thermiques sur la microstructure brute de FA

Afin de maîtriser la microstructure dans les BU bruts de FA à travers l'optimisation des paramètres procédé, il faut pouvoir appréhender les grandeurs thermiques vues par la matière lors de son élaboration. Cela peut passer par la caractérisation des vitesses de refroidissement, des vitesses de croissance des grains ou des gradients thermiques lors de la solidification des BU à travers des caractérisations post-élaboration.

#### 5.1.1 ) Calcul des grandeurs thermiques

Les vitesses de refroidissement ( $\dot{T}$ ), les vitesses de déplacement de l'isotherme du liquidus appelées par la suite vitesses de croissance des grains ( $V$ ) ou les gradients thermiques ( $G$ ) peuvent être mesurés post élaboration en étudiant la microstructure brute de FA. En effet, la structure des grains est figée lors de la solidification. Cette structure est caractéristique et permet de remonter aux grandeurs thermiques.

##### 5.1.1.1 ) Calcul des vitesses de croissance des grains

Les vitesses de croissance des grains lors de la solidification peuvent être obtenues à partir de la mesure de l'angle entre la direction de croissance des grains de la microstructure et le plan du substrat ( $\theta$ ). En effet, dans la littérature, on retrouve plusieurs références établissant un lien entre l'angle  $\theta$ , la vitesse d'avance du laser ( $V_L$ ) et la vitesse de croissance ( $V$ ) de ceux-ci (Figure 5.1) [93, 105].

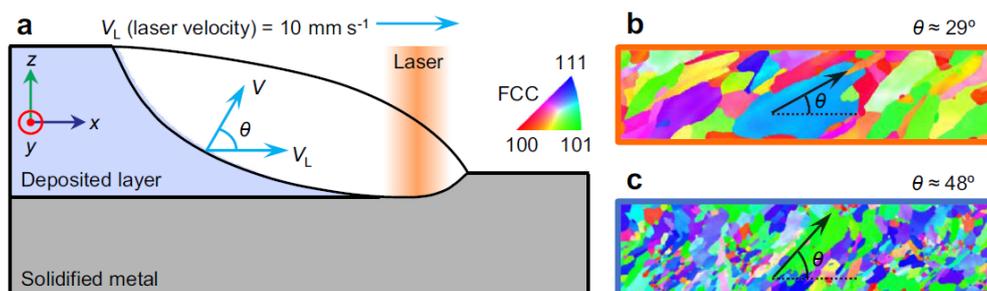


FIGURE 5.1 – (a) Schéma de la solidification d'un bain liquide en DED. (b-c) Cartes IPF de microstructures d'acier 316L brutes de DED indiquant différents angles de croissance de grains par rapport au substrat [105].

A partir de ces grandeurs mesurables au MEB, il est donc possible grâce à l'Équation 5.1 de calculer les vitesses de croissance des grains. Des mesures EBSD ont donc été conduites sur des bandes centrales de plusieurs échantillons.

$$\|V\| = \|V_L\| \times \cos(\theta) \quad (5.1)$$

La première étape pour calculer les vitesses de croissance est d'obtenir l'angle  $\beta$  pour chaque pixel de la zone étudiée (Figure 5.2 (a)). Cet angle caractérise la désorientation entre la direction du grand axe de l'ellipse inscrite autour du grain dans lequel se trouve le pixel d'intérêt et la direction horizontale en EBSD (RD). On peut donc calculer l'angle  $\beta$  entre la direction du grand axe et celle du substrat (orthogonale à la direction de fabrication) par rotation si la direction RD n'est pas la même que celle du substrat.

Dans les structures CFC, comme c'est le cas des alliages PASCo, la direction de croissance privilégiée des grains est selon l'une des directions  $\langle 001 \rangle$  la plus proche de la direction du gradient thermique [25]. La seconde étape est donc d'obtenir pour chaque pixel les 3 angles,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_3$  entre les directions  $\langle 001 \rangle$  de la maille et celles du repère d'acquisition TD (*Transverse Direction*), RD (*Rolling Direction*) et ND (*Normal Direction*) (Figure 5.2 (b)). En obtenant ces 3 angles, on connaît l'orientation du cube dans l'espace. Un seul angle selon une seule direction du repère d'acquisition ne suffit pas car les mesures EBSD ne permettent pas de différencier les 3 directions  $\langle 001 \rangle$ . En d'autres termes, les résultats de mesures de désorientation  $[001]//TD$ ,  $[010]//TD$  ou  $[100]//TD$  sont identiques. Alors qu'en mesurant la direction  $\langle 001 \rangle$  la plus proche de chacune des trois directions du repère expérimental, on peut obtenir les trois directions  $[001]$ ,  $[010]$ , et  $[100]$  du réseau CF en chaque pixel. Les angles de désorientation des 3 directions  $\langle 001 \rangle$  sont ensuite recalculés, si nécessaire, par rapport au plan du substrat.

Ces trois angles  $\theta$  sont ensuite comparés à l'angle  $\beta$ . La plus petite différence entre les  $\theta_i$  ( $i$  allant de 1 à 3) et  $\beta$  permet d'isoler l'angle  $\theta_i$  comme étant  $\theta$  dans l'Équation 5.1. En effet cela permet de choisir la direction  $\langle 001 \rangle$  la plus colinéaire à celle du grand axe de l'ellipse et donc la direction de croissance des grains. Cet angle est obtenu pour chaque pixel de la carte EBSD.

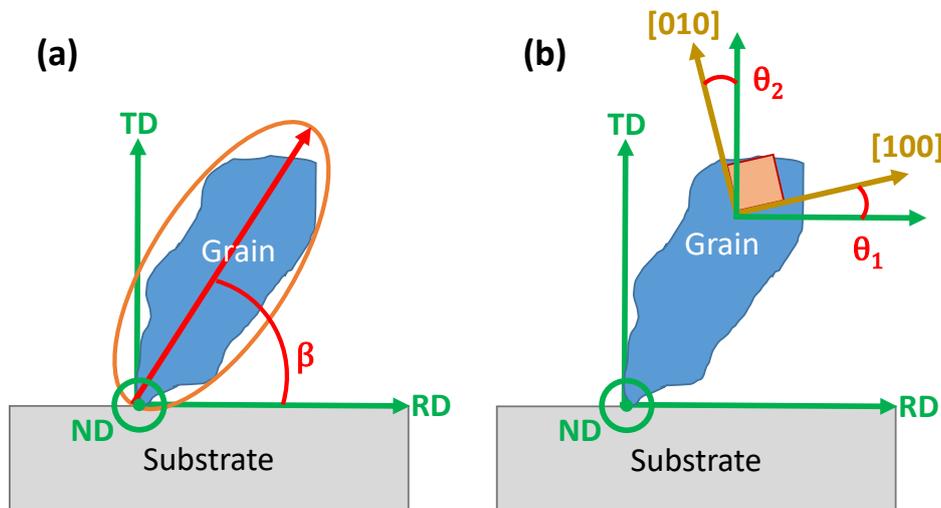


FIGURE 5.2 – Schéma en 2D de l'obtention de (a) l'angle  $\beta$  et (b) des angles  $\theta_i$  pour  $i$  allant de 1 à 2 en 2 dimensions.

A partir de l'angle  $\theta$  calculé en chaque pixel, la vitesse de croissance des grains est obtenue elle

aussi en chaque pixel des zones caractérisées grâce à l'Équation 5.1. Les vitesses de croissance sont ensuite moyennées pour une même distance au substrat pour chaque échantillon (Figure 5.3 (b)).

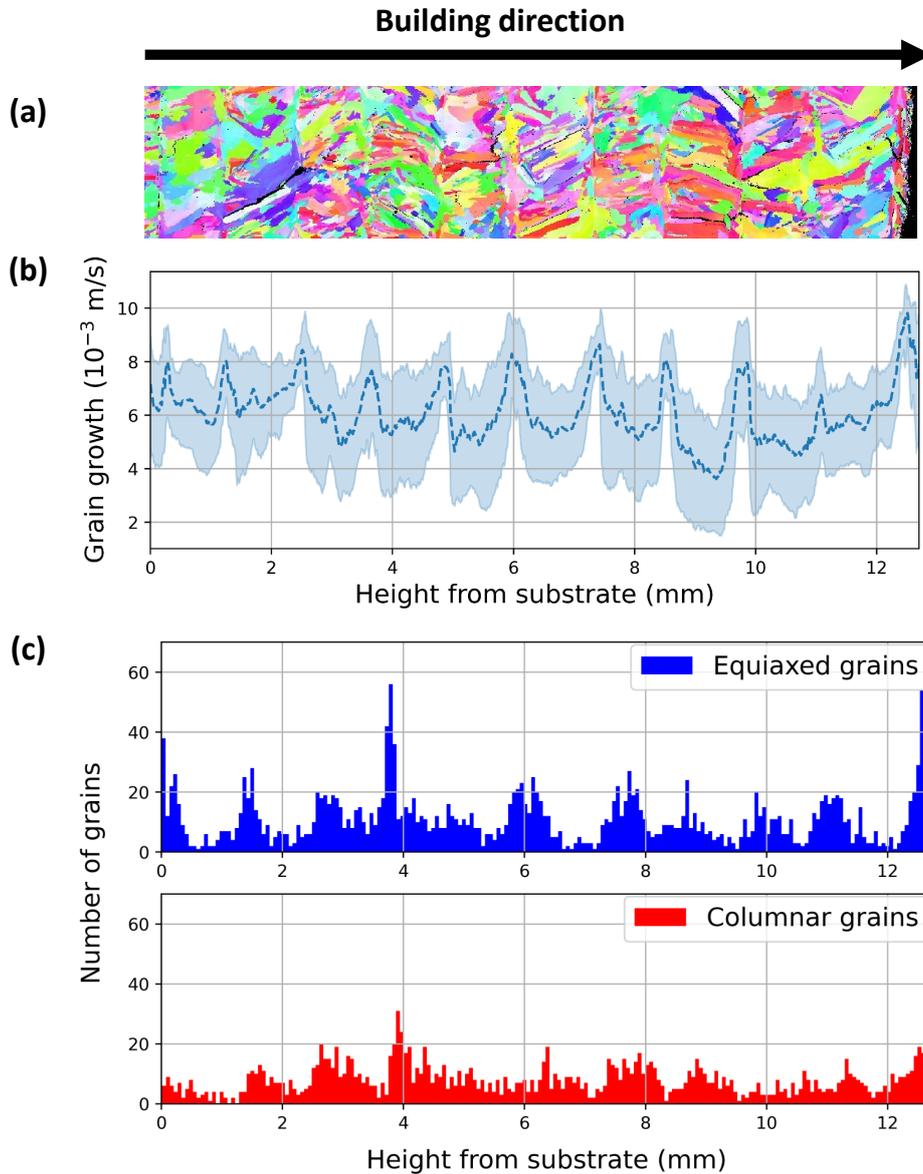


FIGURE 5.3 – (a) Figure de pôles inverses, (b) vitesse moyenne de croissance des grains (en pointillé) et écart-type lors de la solidification et (c) nombre de grains équiaxes et colonnaires d'une bande centrale d'un échantillon de PASC0-03 (AddUp, paramétrie 229).

On peut remarquer sur les BU présentant des énergies volumiques faibles - comme le BU de PASC0-03 paramétrie 229 dont les résultats sont présentés Figure 5.3 - que les pics de vitesses de croissance des grains correspondent aux endroits où des grains équiaxes sont observés. En effet, lorsque la vitesse de croissance des grains augmente, la morphologie des grains en cours de solidification est modifiée : la microstructure passe d'un état majoritairement composé de grains colonnaires à un état permettant l'apparition de grains équiaxes [25, 159]. Cela est particulièrement visible à 3,8 mm où l'on observe un accroissement de la vitesse de croissance des grains qui correspond à la présence d'un pic de grains équiaxes (Figure 5.3). Ces zones de grains équiaxes sont la conséquence d'une fusion uniquement partielle de la couche précédente lors du dépôt de la nouvelle couche, comme cela a été expliqué en détails dans le chapitre 3 paragraphe 3.1.1.4. Ces observations semblent valider, au moins qualitativement, la technique de mesures expérimentales mise en place pour estimer les vitesses de croissance des grains.

Cependant, ce calcul des vitesses de croissance des grains présente des limites, notamment dans l'obtention de l'angle  $\beta$ . La mesure de cet angle n'est exacte que si la croissance du grain s'effectue dans le plan d'observation et donc si une direction  $\langle 001 \rangle$  est proche du grand axe de l'ellipse. Si la croissance du grain se fait hors plan, la valeur mesurée pour l'angle  $\beta$  s'éloigne de la réalité. Afin de vérifier la validité de cette hypothèse forte, on peut tracer l'orientation du grand axe de l'ellipse selon les directions cristallographiques (Figure 5.4). Cela permet de réaliser une figure de pôles inverses selon le grand axe de l'ellipse de chaque grain : une carte à dominance rouge aura donc majoritairement un grand axe de l'ellipse selon une direction  $\langle 001 \rangle$ . La Figure 5.4 montre, dans le cas de deux paramétries différentes, une dominance rouge des figures de pôles inverses, ce qui permet de valider l'hypothèse précédente.

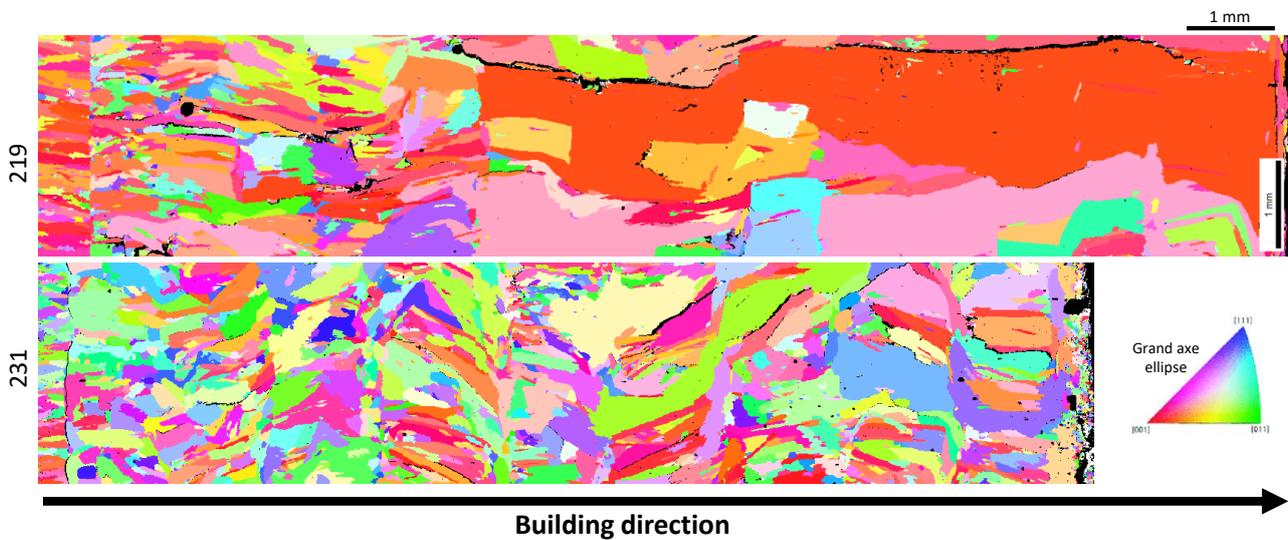


FIGURE 5.4 – Figures de pôles inverses selon la direction du grand axe de l'ellipse circonscrite de chaque grain pour l'alliage PASC0-03 (AddUp, paramétries 219 et 231).

Une autre limite à ce calcul de vitesse de croissance des grains se situe dans l'obtention de l'angle  $\beta$ . En effet, si les grains sont en forme de zigzag, le grand axe de l'ellipse s'éloigne d'une direction  $\langle 001 \rangle$ .

#### 5.1.1.2 ) Calcul des vitesses de refroidissement

Les vitesses de refroidissement lors de la solidification ( $\dot{T}$ ) sont calculées à partir des distances entre les bras primaires des dendrites ( $\lambda_1$ ) à partir de la loi de Zhang *et al.* (Équation 5.2) [150]. Cela a déjà été abordé dans le chapitre 4 paragraphe 4.3.1. Les vitesses mesurées pour une même distance au substrat sont ensuite moyennées (Figure 5.5).

$$\lambda_1 = 134,43 \times |\dot{T}|^{-0,26} \quad (5.2)$$

On peut remarquer des écarts-types importants dans les mesures des espaces entre les bras primaires des dendrites. Ils sont dus à la microstructure qui peut varier à une même altitude si on se retrouve dans une zone intercouche (haut de la couche  $i$  et bas de la couche  $i + 1$ ). En effet, les vitesses de refroidissement peuvent varier entre le bas d'une couche, déposée sur un matériau chaud et le haut de la couche soumis à la convection de l'air.

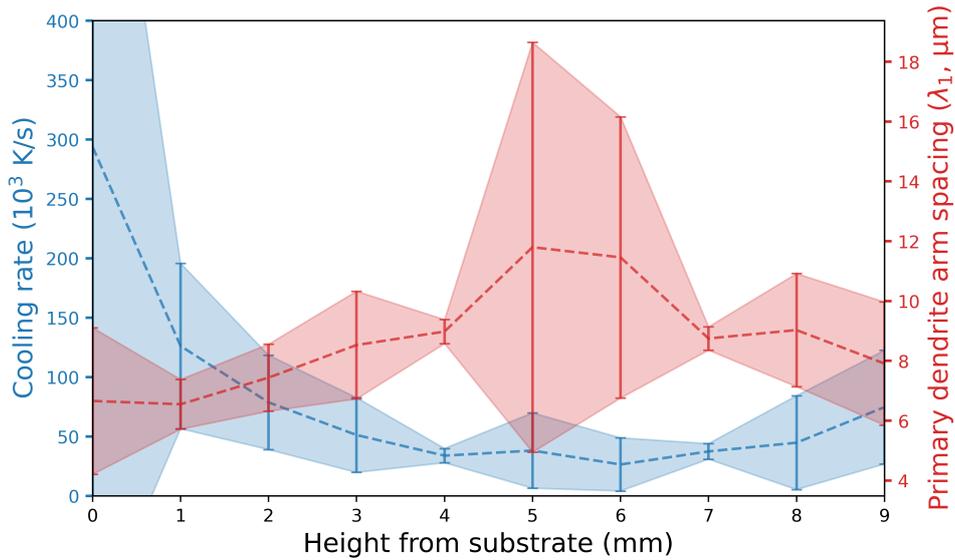


FIGURE 5.5 – Distances interdendritiques et vitesses de refroidissement lors de la solidification des grains d’une bande centrale d’un échantillon de PASCo-03 (AddUp, paramétrie 219).

### 5.1.1.3 ) Calcul des gradients thermiques

A partir des mesures des vitesses de refroidissement ( $\dot{T}$ ) et de croissance des grains ( $V$ ) lors de leur solidification, on peut estimer l’intensité des gradients thermiques ( $G$ ) lors de la solidification (Équation 5.3). Les gradients thermiques ont donc été calculés pour différentes hauteurs par rapport au substrat.

$$\|\dot{T}\| = \|G\| \times \|V\| \quad (5.3)$$

Cela permet d’obtenir l’évolution de toutes les grandeurs thermiques au fur et à mesure de l’élaboration des BU pour une bande centrale (Figure 5.6). Les mesures sont restreintes à une bande centrale dans les BU afin de ne pas tenir compte des effets de bords. Pour cette paramétrie 219, plus énergétique que la paramétrie 229, on peut à nouveau noter la présence de pics de vitesse de croissance des grains correspondant à des zones de grains plus équiaxes en bas de BU.

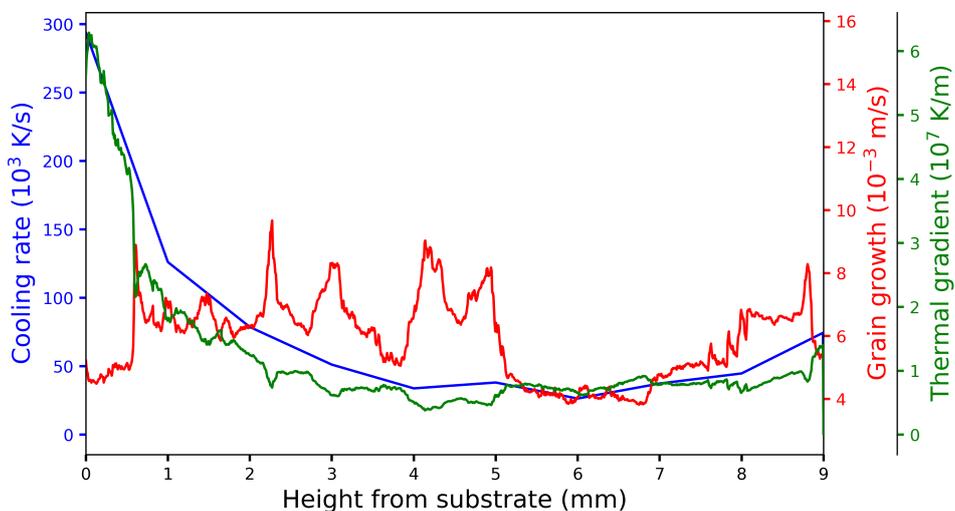


FIGURE 5.6 – Vitesse de refroidissement, vitesse de croissance des grains et gradient thermique lors de la solidification d’une bande centrale d’un échantillon de PASCo-03 (AddUp, paramétrie 219).

On peut remarquer qu'au fur et à mesure du dépôt multi-couche, la vitesse de refroidissement diminue tout comme le gradient thermique. Une accumulation de chaleur se fait dans le BU, ce qui induit une stabilisation de ces grandeurs thermiques jusqu'à atteindre un régime quasi-stationnaire où l'équilibre des flux thermiques est atteint entre l'apport de chaleur du laser, l'accumulation de celle-ci dans le BU et les flux de convection de l'environnement et de conduction vers le puits thermique qu'est le substrat. La vitesse de croissance des grains varie également mais elle reste confinée dans un intervalle resserré.

### 5.1.2 ) *Obtention des cartes de transition de microstructures colonnaires vers équiaxes*

Lors de la solidification, les grains croissent sous l'effet d'un gradient thermique et d'une vitesse de croissance qui dépendent de la paramétrie DED appliquée. En fonction de l'intensité de ces deux grandeurs thermiques, la morphologie des grains varie. Ceux-ci peuvent être allongés et caractérisés par une orientation privilégiée (grains colonnaires), ou circulaires sans orientation particulière (grains équiaxes). Des domaines microstructuraux peuvent donc être établis en lien avec l'intensité des grandeurs thermiques auxquelles l'alliage est soumis lors de la solidification.

#### 5.1.2.1 ) *Obtention des limites des zones colonnaires et équiaxes*

Les cartes de transition d'une microstructure à grains colonnaires vers une microstructure à grains équiaxes ont été proposées par Hunt en 1984 [160] et développées par Gäumann *et al.* [93, 159]. Ces cartes donnent les limites des domaines microstructuraux en fonction du gradient thermique ( $G$ ) et de la vitesse de croissance des grains ( $V$ ). Afin d'obtenir les frontières des domaines, le gradient thermique peut être mis en équation en fonction de plusieurs paramètres :  $\phi$ , la fraction volumique de grains équiaxes ;  $N_0$ , la densité de sites de nucléation ( $m^{-3}$ ) ;  $\Delta T_n$ , la surfusion à la solidification lors de la nucléation ;  $\Delta T$ , la surfusion en pointe de dendrite ;  $n$ , un paramètre dépendant de l'alliage (Équation 5.4) [159].

$$G = \frac{1}{n+1} \times \sqrt[3]{\frac{-4\pi}{3 \times \ln(1-\phi)}} \times N_0^{1/3} \times \Delta T \times \left(1 - \frac{\Delta T_n^{n+1}}{\Delta T^{n+1}}\right) \quad (5.4)$$

Dans cette équation, la surfusion à la solidification en pointe de dendrite  $\Delta T$  est la somme de trois paramètres [93] et peut être approximée à partir de la vitesse de croissance des grains  $V$  et un paramètre dépendant du matériau  $a$  (Équation 5.5). Cela permet de modifier l'Équation 5.4 en l'Équation 5.6.

$$\Delta T = (a \times V)^{1/n} \quad (5.5)$$

$$G = \frac{1}{n+1} \times \sqrt[3]{\frac{-4\pi}{3 \times \ln(1-\phi)}} \times N_0^{1/3} \times (a \times V)^{1/n} \times \left(1 - \frac{\Delta T_n^{n+1}}{(a \times V)^{\frac{n+1}{n}}}\right) \quad (5.6)$$

De plus, pour des solidifications sous très forts gradients thermiques et fortes vitesses de solidification tels que ceux rencontrés en FA (Figure 5.6), la surfusion à la solidification ( $\Delta T_n$ ) peut être négligée et l'Équation 5.7 ainsi être utilisée. La Figure 5.7 illustre les frontières des domaines de microstructures colonnaires et équiaxes avec et sans la l'approximation d'une surfusion à la solidification nulle.

$$\frac{G^n}{V} = a \left( \sqrt[3]{\frac{-4\pi N_0}{3 \times \ln(1-\phi)} \times \frac{1}{n+1}} \right)^n \quad (5.7)$$

Cette équation permet de fixer les limites des zones équiaxes et colonnaires à partir de la grandeur  $\phi$ , la fraction volumique de grains équiaxes. La microstructure est définie, par Hunt [160], comme complètement équiaxe si  $\phi > 0,49$  et comme entièrement colonnaire si  $\phi < 0,0066$  [160] (Figure 5.7). Ces valeurs, établies par Hunt, ont été reprises telles quelles pour fixer les limites des différents domaines microstructuraux [160].

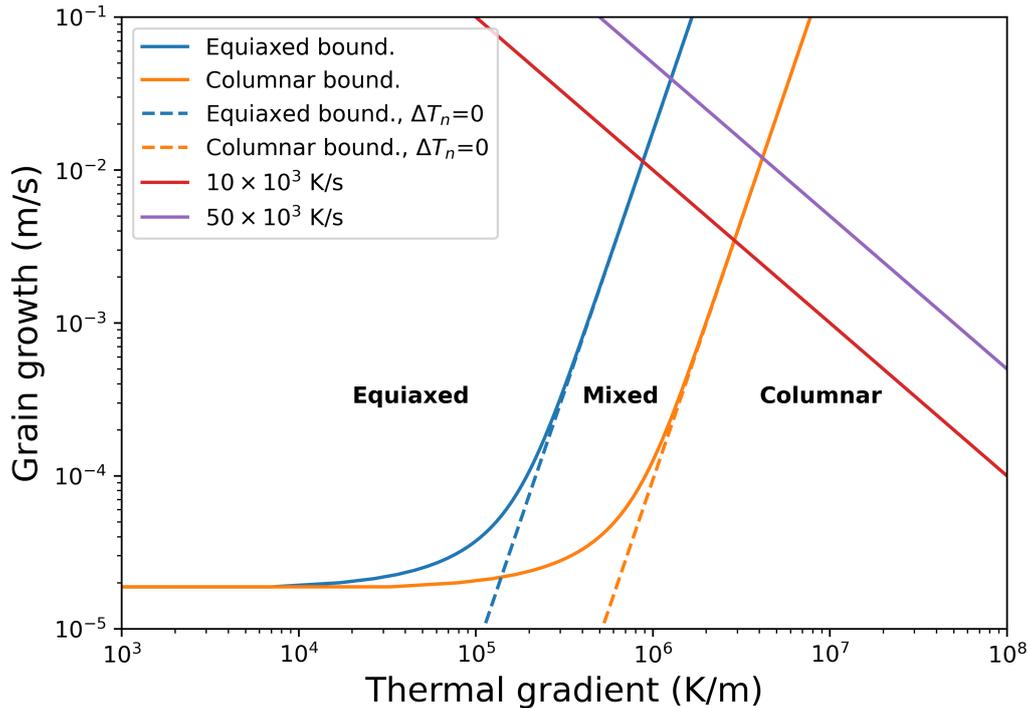


FIGURE 5.7 – Carte de solidification des microstructures avec les grandeurs par défaut du CMSX-4 [159].

Ces cartes de solidification CET (pour *Columnar to Equiaxed Transition*) ont été obtenues dans la littérature par Gäumann *et al.* pour l'alliage CMSX-4 avec des valeurs matériaux intrinsèques à l'alliage ( $a = 1,25 \times 10^6 \text{ K}^{3,4} \cdot \text{s/m}$  et  $n = 3,4$ ) [159]. Le nombre de sites de nucléation a été déterminé, pour le même alliage, *via* la fusion laser d'un monocristal, ce nombre  $N_0 = 2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  a été appliqué par Gäumann *et al.* pour le CMSX-4 et le procédé DED [159]. Ces valeurs ont une forte influence sur les frontières des cartes CET, elles peuvent mener à de fortes incertitudes [161] et doivent être choisies avec prudence. Des exemples de variations de ces paramètres sont détaillés sur la Figure 5.8.

Du fait du manque de données sur les superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$ , les mêmes grandeurs  $N_0$ ,  $a$  et  $n$  que Gäumann *et al.* [159] seront utilisées pour les cartes CET des alliages PASCo. Le choix de  $N_0$  est justifié par l'utilisation du même procédé d'élaboration que Gäumann *et al.*. Ce paramètre est fortement dépendant de la méthode d'élaboration en plus de la chimie de l'alliage. Quant aux choix des grandeurs  $a$  et  $n$  de l'alliage, plusieurs grandeurs d'alliages pour les cartes CET sont présentes dans la littérature, notamment pour l'INCONEL 718 [162], le superalliage à base de nickel RS5 [162], l'alliage Al-3wt.%Cu [160] ou le superalliage à base de nickel CMSX-4 [159]. Le CMSX-4 a été choisi, en raison de la similitude de sa microstructure biphasée  $\gamma/\gamma'$ , de sa forte fraction de phase  $\gamma'$  et de sa forte teneur en cobalt le rapprochant des caractéristiques des alliages PASCo de notre étude.

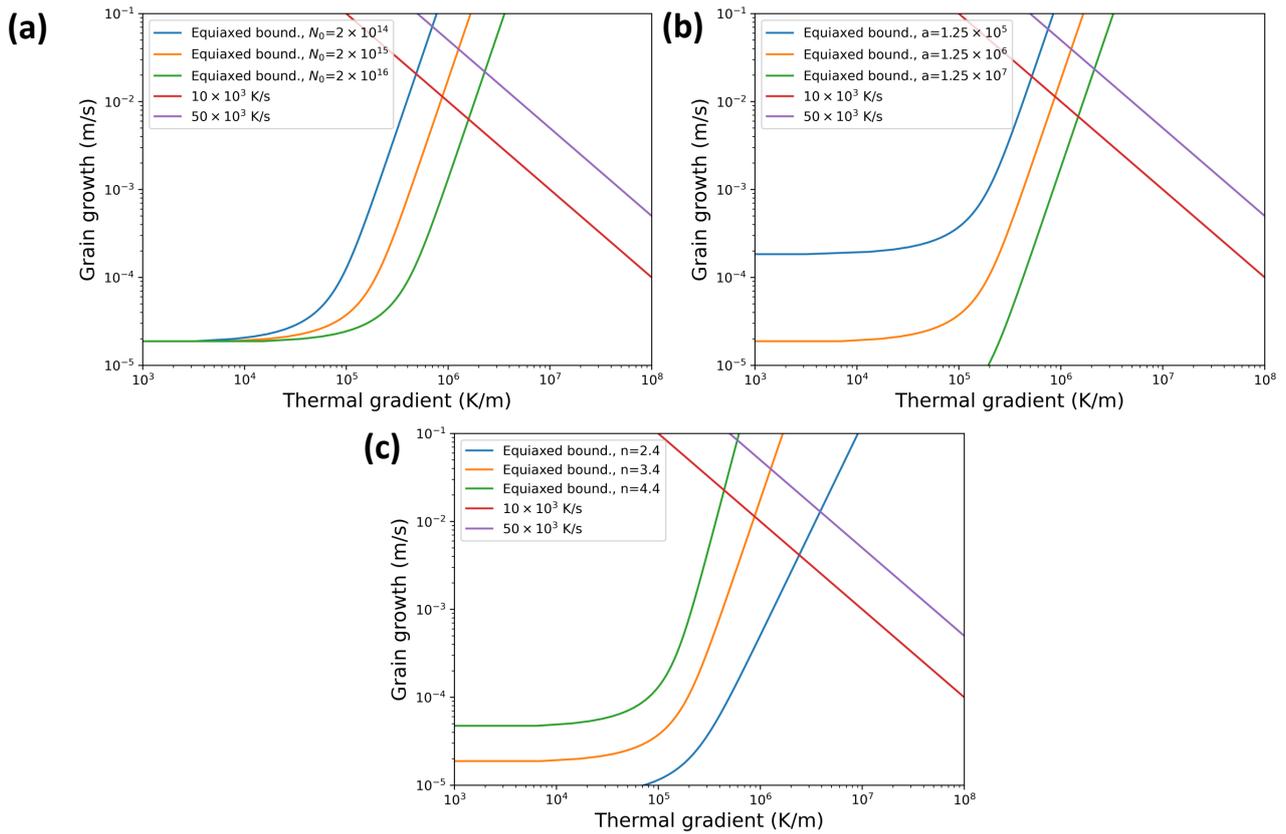


FIGURE 5.8 – Frontières du domaine équiaxe de cartes de solidification des microstructures pour différentes valeurs de (a) du nombre de sites de nucléation  $N_0$ , (b) du paramètre matériau  $a$  et (c) du paramètre matériau  $n$ .

### 5.1.3 ) Carte de transition de microstructures colonnaires vers équiaxes des alliages PASCo

A partir des limites des domaines des microstructures équiaxes et colonnaires fixées dans la partie précédente, les BU des alliages PASCo ont pu être placés dans les cartes CET. Afin d'étudier l'effet des jeux de paramètres sur les transitions microstructurales, les grandeurs thermiques des BU de PASCo-03 ayant des paramétries différentes ont été mesurées ou calculées puis reportées dans une carte CET (Figure 5.9). L'ellipse de covariance des données a aussi été représentée (Figure 5.9 (b)), elle permet de mieux visualiser les données et sera utilisée dans la suite des représentations des cartes CET.

Il ressort que les deux paramétries sont regroupées dans la même zone de la carte CET (Figure 5.9). Les jeux de paramètres appliqués n'ont donc que peu d'effet sur les gradients thermiques et les vitesses de solidification des alliages et ne peuvent pas mener à des transitions microstructurales significatives. La **modification de paramètres d'ordre 1**, comme la puissance laser, la vitesse d'avance de celui-ci ou le débit matière, montre ses **limites**. En effet, **abaisser** encore les **énergies volumiques** appliquées mènerait à des **manques de fusion**, fortement **indésirables**. D'autres stratégies vont donc être mises en place afin d'effectuer des transitions microstructurales sans modification des paramètres d'ordre 1.

## 5.2 ) Modification des stratégies de lasage

Dans le chapitre précédent, le rôle des HAGB a clairement été mis en évidence dans la sensibilité des alliages à la fissuration. En effet, les fissures sont exclusivement observées au niveau de ces joints de

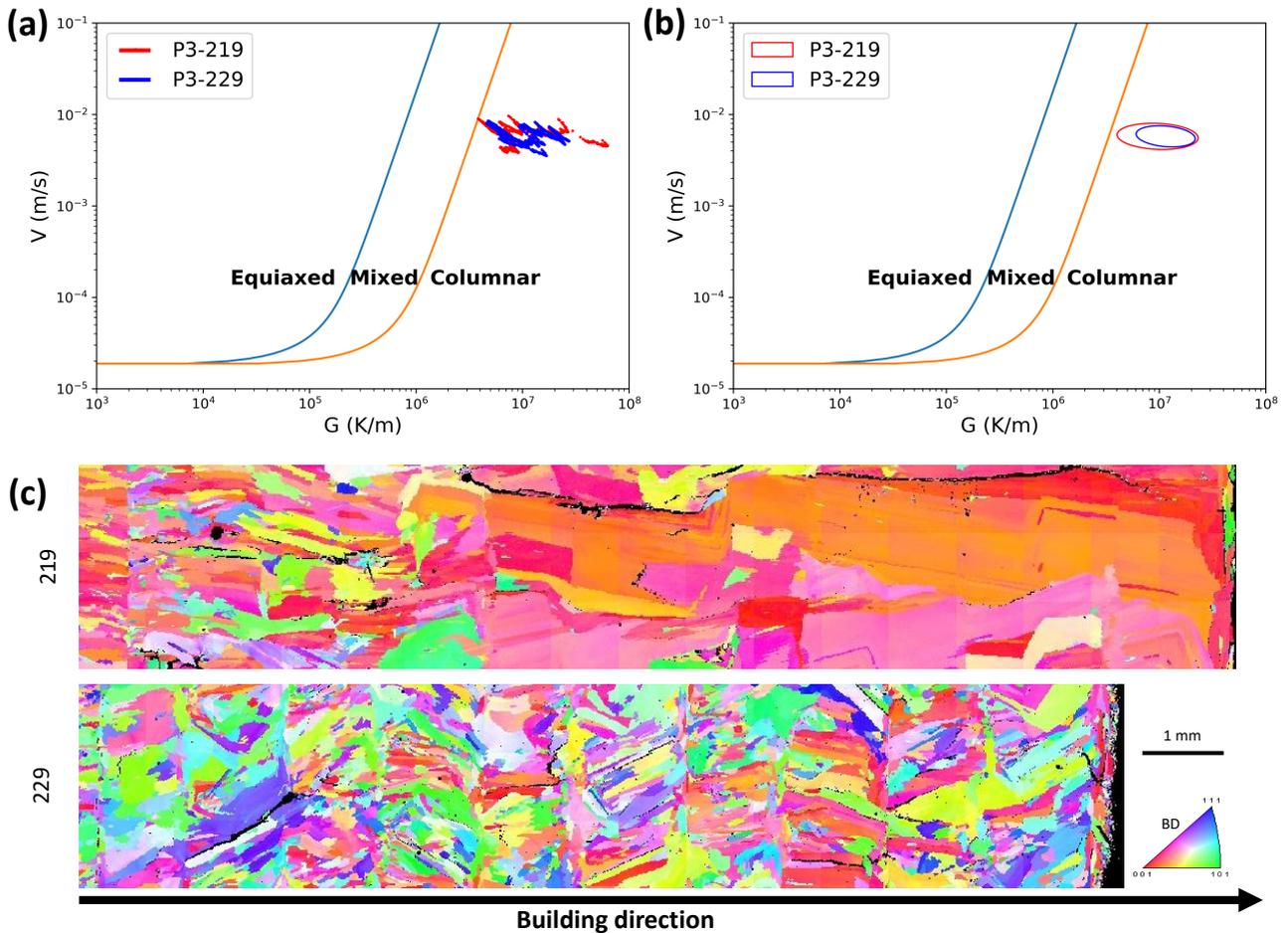


FIGURE 5.9 – Cartes des évolutions microstructurales lors de la solidification en FA de bandes centrales d'échantillons de PASCo-03 (AddUp, paramètres 219 et 229). (a) Carte de solidification avec les données brutes. (b) Carte de solidification avec l'ellipse de confiance de covariance du logarithme en base 10 des données brutes avec une déviation standard de 1,5. (c) Figures de pôles inverses des paramètres 219 et 229 (MEB-EBSD).

grains. Une des stratégies pour réduire la fissuration peut donc être d'adapter le nombre et la longueur des HAGB. Partant de ce constat, la première stratégie explorée est de limiter leur nombre, ce qui aura pour corollaire d'augmenter la texture dans les microstructures. Poussée à l'extrême, cette stratégie pourrait permettre de se rapprocher d'une microstructure monocristalline (flèches jaunes sur la Figure 5.10).

Afin de réaliser les transitions microstructurales souhaitées, les grandeurs thermiques vues par les BU lors de la solidification doivent être modifiées. Dans cette optique, les stratégies de dépôt ont été remaniées tout en essayant de limiter les déformations thermiques lors de la FA [125]. Ces stratégies de dépôt ont une influence directe sur les gradients thermiques lors de la FA et donc sur la microstructure brute de FA. Différents chemins de dépôt ont donc été implémentés dans les machines DED à partir de l'étude bibliographique du chapitre 1 (Figure 5.11). La taille des BU reste identique à celles des précédentes élaborations, à savoir  $2 \times 2 \times 1 \text{ cm}^3$ . Dans le cas des cinq premières stratégies, l'écart vecteur entre les cordons a été conservé à 1,5 mm. Dans le cas de la dernière stratégie en Oscillation, chaque couche est composée de 3 bandes de 9 mm de large avec un recouvrement entre les bandes de 1 mm. La distance pic à pic dans les oscillations d'une bande est de 2 mm.

Ces différentes stratégies ont été réalisées sur l'alliage PASCo-03 à iso-paramètres procédé<sup>1</sup> (Poly-

1. Cette expression est un abus de langage pour indiquer que les paramètres d'élaboration sont identiques.

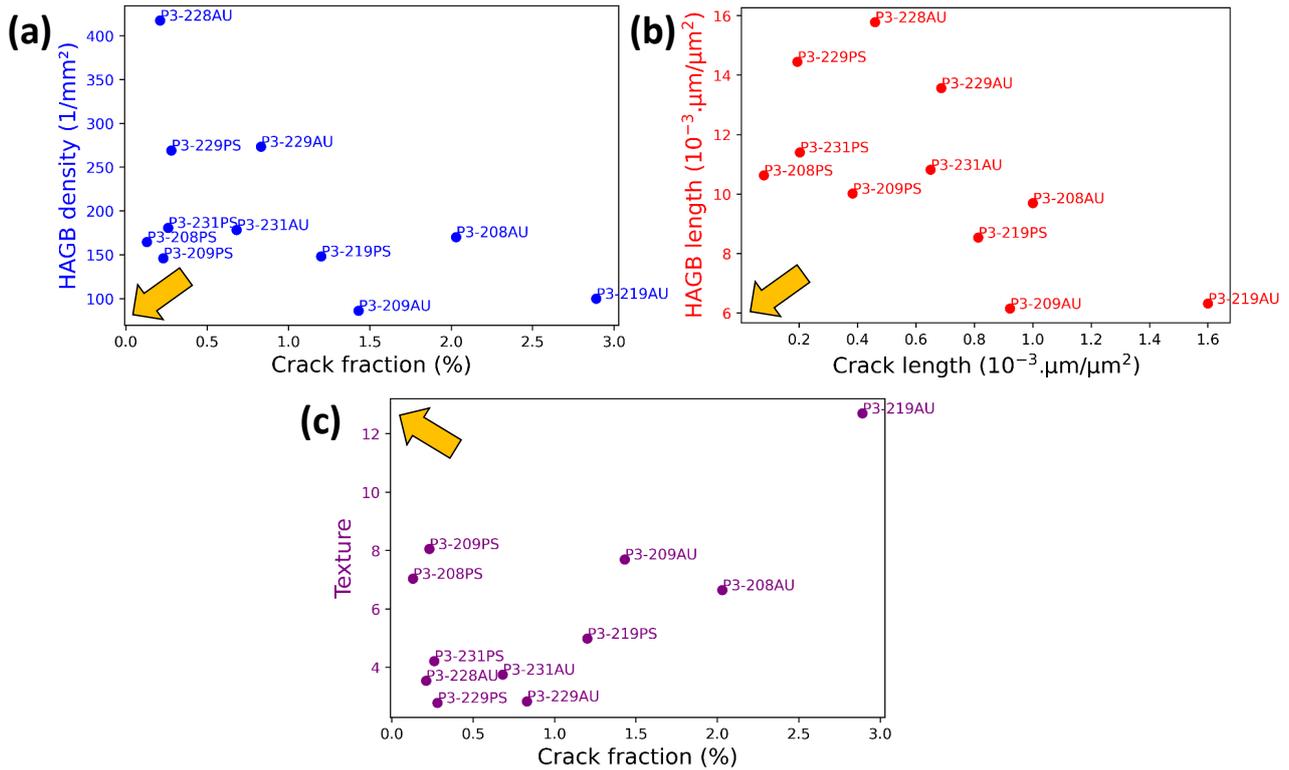


FIGURE 5.10 – Lien entre (a) densité de HAGB, (b) longueur totale des HAGB normalisée, (c) texture et fissuration pour différents BU issus de différents jeux de paramètres de PASC0-03. P3-2XXYY signifie PASC0-03 paramétrie 2XX chez Poly-Shape pour YY=PS ou chez AddUp pour YY=AU. Les flèches jaunes représentent la transition microstructurale visée lors de l'implémentation de nouvelles stratégies de lasage.

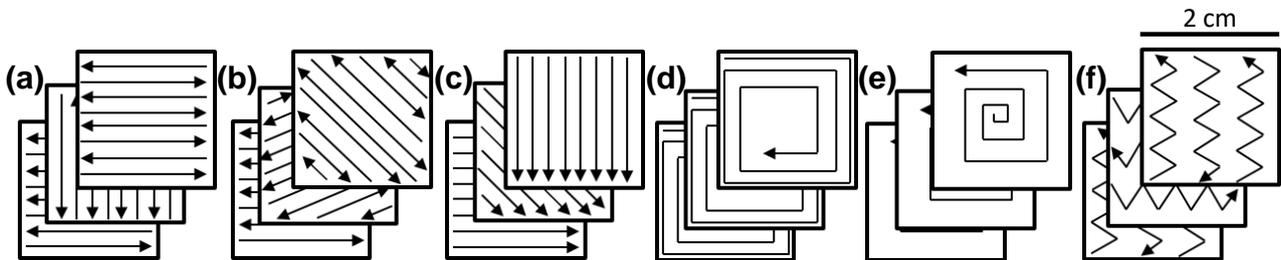


FIGURE 5.11 – Schéma des stratégies de lasage utilisées : (a) Zigzag 90°, (b) Zigzag 67°, (c) Raster 45°, (d) Out-In Spiral, (e) In-Out Spiral et (f) Oscillation 90° [125].

Shape, paramétrie 219). La conservation du même alliage et des mêmes paramètres permet d'isoler l'effet des différentes stratégies de lasage sur les grandeurs thermiques et d'évaluer leur impact sur les microstructures brutes de FA. On peut noter que l'énergie volumique calculée dans les chapitres précédents ( $E_V^*$ ) est identique pour toutes les stratégies.

### 5.2.1 ) Observations microstructurales

Lors de la réalisation des différents BU, il ressort que les stratégies de lasage ont un effet important sur la quantité de défauts à iso-alliage et iso-paramétrie, comme le montre la Figure 5.12, qui illustre pour chacune des stratégies les morphologies et les taux de fissures différents en fonction de la stratégie de lasage utilisée. D'un point de vue quantitatif, le Tableau 5.1 montre un net impact des changements de stratégie de lasage sur la sensibilité à la fissuration des BU à iso-alliage et iso-paramétrie.

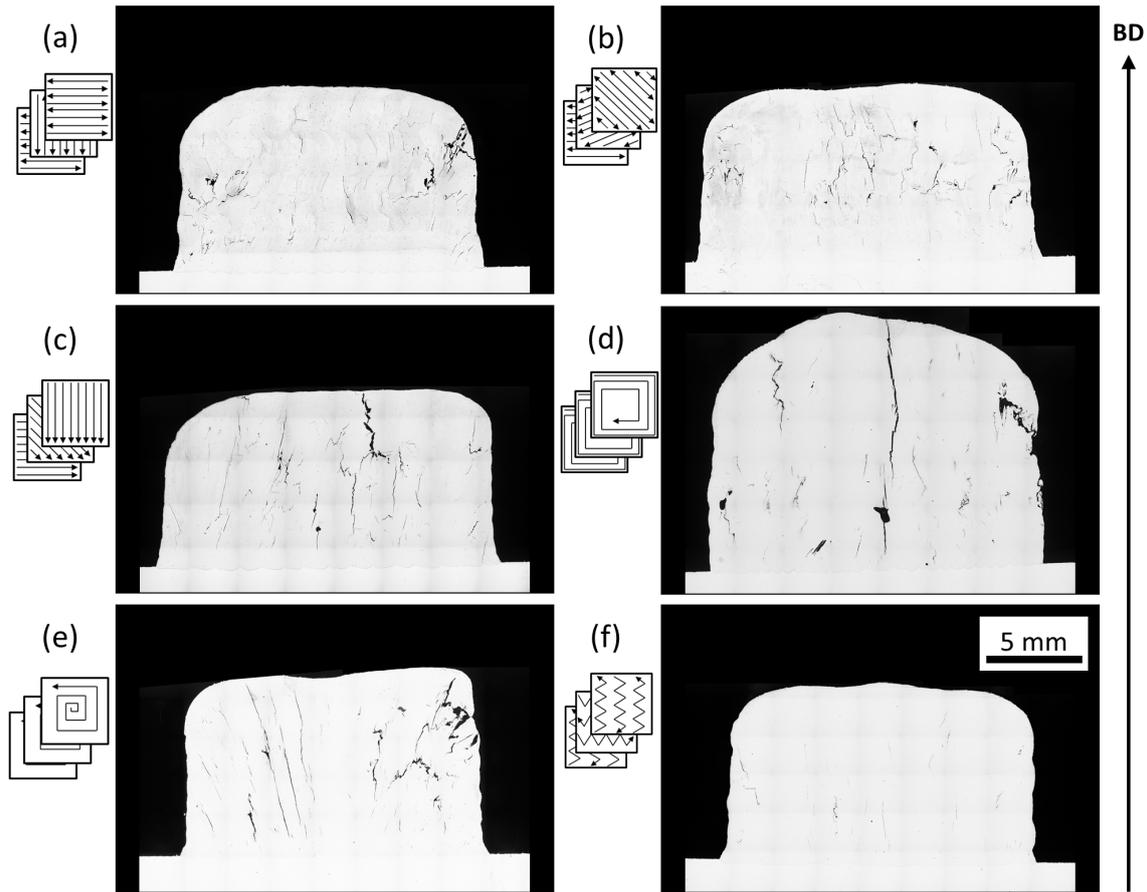


FIGURE 5.12 – Évolution de la quantité de défauts de BU de PASC0-03 en fonction des stratégies de lasage : (a) Zigzag 90°, (b) Zigzag 67°, (c) Raster 45°, (d) Out-In Spiral, (e) In-Out Spiral et (f) Oscillation 90° (Poly-Shape, paramétrie 219, microscopie optique sans attaque).

Stratégie de lasage	Fissuration (%)	Longueur de fissure ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )	Porosité (%)
Zigzag 90°	1,2	$8,1 \times 10^{-4}$	0,4
Zigzag 67°	1,0	$8,2 \times 10^{-4}$	0,4
Raster 45°	1,7	$10,3 \times 10^{-4}$	0,3
Out-In Spiral	2,0	$7,0 \times 10^{-4}$	0,3
In-Out Spiral	2,6	$11,1 \times 10^{-4}$	0,3
Oscillation 90°	0,1	$1,7 \times 10^{-4}$	0,1

TABLE 5.1 – Comparaison de la fissuration et de la porosité à iso-paramétrie pour différentes stratégies de lasage pour l'alliage PASC0-03 (Poly-Shape, paramétrie 219).

Les stratégies classiques en Zigzag présentent des fissures courtes sur l'intégralité des BU (Figure 5.12 (a,b)). La stratégie en Raster reste proche des stratégies en Zigzag, avec des fissures légèrement plus longues et plus verticales (Figure 5.12 (c)). Avec le passage à des stratégies en spirale, les fissures évoluent : elles deviennent moins nombreuses mais beaucoup plus longues et larges, et se propagent depuis les premières couches déposées jusqu'à la dernière (Figure 5.12 (d, e)). Cela se traduit par un taux de fissuration surfacique élevée et des longueurs de fissure cumulées comparables aux stratégies précédentes en Zigzag et en Raster (Tableau 5.1). A noter que la stratégie en Out-In Spiral présente une fissure centrale très large contrairement à la stratégie en In-Out Spiral qui présente des fissures allant du centre des premières couches vers les bords des dernières couches. La dernière stratégie est

celle qui mène au minimum de fissuration avec des fissures courtes et peu nombreuses (Figure 5.12 (f) et Tableau 5.1). On peut remarquer que toutes les stratégies ont des taux de porosité faibles et comparables : ces stratégies n'influent donc pas sur la porosité.

Afin d'approfondir les caractérisations, des analyses EBSD ont été conduites sur des bandes centrales des BU issus des différentes stratégies à l'exception de celle en Raster à 45°. Cette stratégie a été écartée car elle s'est avérée être une stratégie classique présentant des résultats dégradés par rapport aux stratégies en ZigZag.

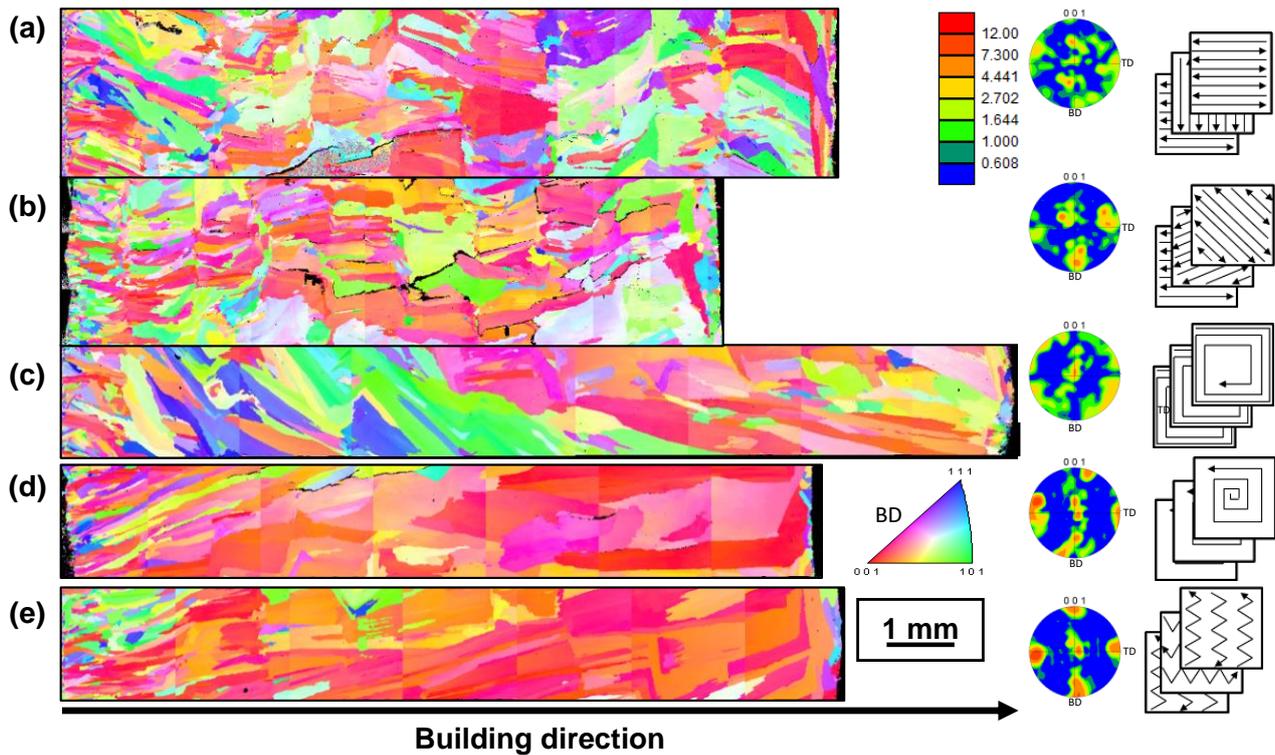


FIGURE 5.13 – Influence des stratégies de lasage sur les figures de pôles inverses selon la direction de fabrication et sur les figures de pôles de bandes centrales de PASCo-03 : (a) Zigzag 90°, (b) Zigzag 67°, (c) Out-In Spiral, (d) In-Out Spiral et (e) Oscillation 90° (Poly-Shape, paramétrie 219).

Lors des élaborations des différentes stratégies, le jeu de paramètres DED a été gardé constant. Les différents BU ont donc reçu la même énergie volumique ( $E_V$  ou  $E_V^*$ ). Pour autant, les **réponses** à la **fissuration diffèrent** tout comme les **microstructures** des BU. Cela met en évidence une limite au calcul de l'énergie volumique. Ces différences résultent de gradients thermiques qui varient en fonction des stratégies de lasage. En modifiant celles-ci, l'accumulation de chaleur évolue dans le BU au cours de l'élaboration.

Au cours de la solidification, les directions  $\langle 001 \rangle$  des dendrites sont orientées selon la direction du gradient thermique. Plus il y a eu une accumulation de chaleur lors de l'élaboration, plus le bain de fusion est large et plus les dendrites et donc les grains sont orientés selon la direction de fabrication (Figure 5.14 (a)). En effet, un bain de fusion large est promu par des températures élevées favorisant le passage à l'état liquide des couches adjacentes ainsi qu'une mise en épitaxie intercouche. Une forte accumulation de chaleur au cours de l'élaboration va avoir tendance à favoriser l'épitaxie et donc mener à une forte texture des échantillons. Au contraire, une faible accumulation de chaleur va promouvoir un bain de fusion étroit et une croissance de grains plus petits et d'orientations  $\langle 001 \rangle$  désaxées par rapport à l'axe de fabrication (Figure 5.14 (b)).

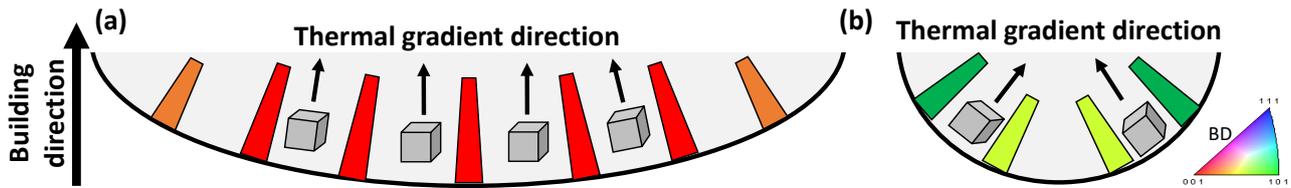


FIGURE 5.14 – Schéma de l'orientation cristallographique des grains lors de la solidification en fonction de la morphologie du bain de fusion : (a) un bain de fusion large et (b) un bain de fusion étroit.

D'après les figures de pôles selon les direction  $\langle 001 \rangle$ , il apparaît donc que les stratégies en spirale et en oscillation mènent à de fortes accumulations de chaleur au fur et à mesure de l'élaboration (Figure 5.13 (c à e)). Au début de la construction, le substrat non préchauffé agit toujours comme un important puits thermique, comme le montre la présence de fins grains colonnaires proches du substrat. Toutefois, avec l'augmentation du nombre de couches déposées, la chaleur s'accumule dans les couches du BU, agrandissant la taille du bain de fusion et la mise en épitaxie. Dans les BU des stratégies en spirales et en oscillation, il en résulte des grains colonnaires de plus en plus larges ayant une orientation  $\langle 001 \rangle$  selon la direction de fabrication.

Pour les stratégies en Zigzag, la texture est moins prononcée (Figure 5.13 (a et b)). L'accumulation de chaleur n'est pas assez importante pour mener à une mise en épitaxie complète intercouche. Cela est souligné par les nombreux joints de grains orthogonaux au sens de fabrication et les nouvelles directions de croissance des grains à chaque frontière intercouche. Les grains en zigzag qui en résultent présentent tout de même une orientation générale texturée selon la direction de fabrication. Cela laisse penser que malgré une accumulation de chaleur relativement faible, la direction globale du gradient thermique est selon l'axe de fabrication dans les cœurs des BU.

Afin de comprendre l'effet des structures granulaires brutes de FA sur la fissuration, les grandeurs microstructurales ont été mises en regard par rapport aux caractéristiques des fissures dans chaque BU (Figure 5.15).

Il apparaît que les stratégies classiques en Zigzag mènent à une longueur cumulée de HAGB élevée avec une forte densité de ceux-ci (Figure 5.15). Cela peut se traduire par des microstructures composées majoritairement de nombreux HAGB de faible longueur. Pour les stratégies en spirale et en oscillation, les BU ont de faibles densités de HAGB avec des longueurs cumulées légèrement moins élevées que les stratégies classiques. Cela se traduit par des microstructures composées de longs HAGB moins nombreux comparés aux stratégies classiques (Figure 5.15 et Figure 5.16). Quant aux textures, il apparaît que celles des stratégies en In-Out Spiral et en Oscillation sont nettement plus marquées que celles des stratégies en Zigzag (Figure 5.15 (c)). Pour la stratégie en Out-In Spiral, la texture de la bande centrale est faible à cause de gros grains n'ayant pas les mêmes orientations et étalant la répartition des orientations contrairement à celle en In-Out Spiral ou en Oscillation (Figure 5.13 et Figure 5.16).

La **microstructure** initialement **visée** par les flèches jaunes sur la Figure 5.10 est atteinte avec la **stratégie en Oscillation**. En effet, celle-ci a permis de **réduire** la **fissuration** de l'alliage PASCo-03 par une **augmentation** de la **texture** et une **diminution** à la fois de la **densité de HAGB** et de la longueur **cumulée** de ceux-ci (Figure 5.15). Sa microstructure n'est pas monocristalline mais plutôt colonnaire avec de longs grains fins (Figure 5.16). Il est important de noter que la stratégie en In-Out Spiral présente les mêmes caractéristiques microstructurales (Figure 5.15) que celles de la stratégie en Oscillation, avec cependant un taux de fissuration multiplié par 26 et une longueur totale de fissure

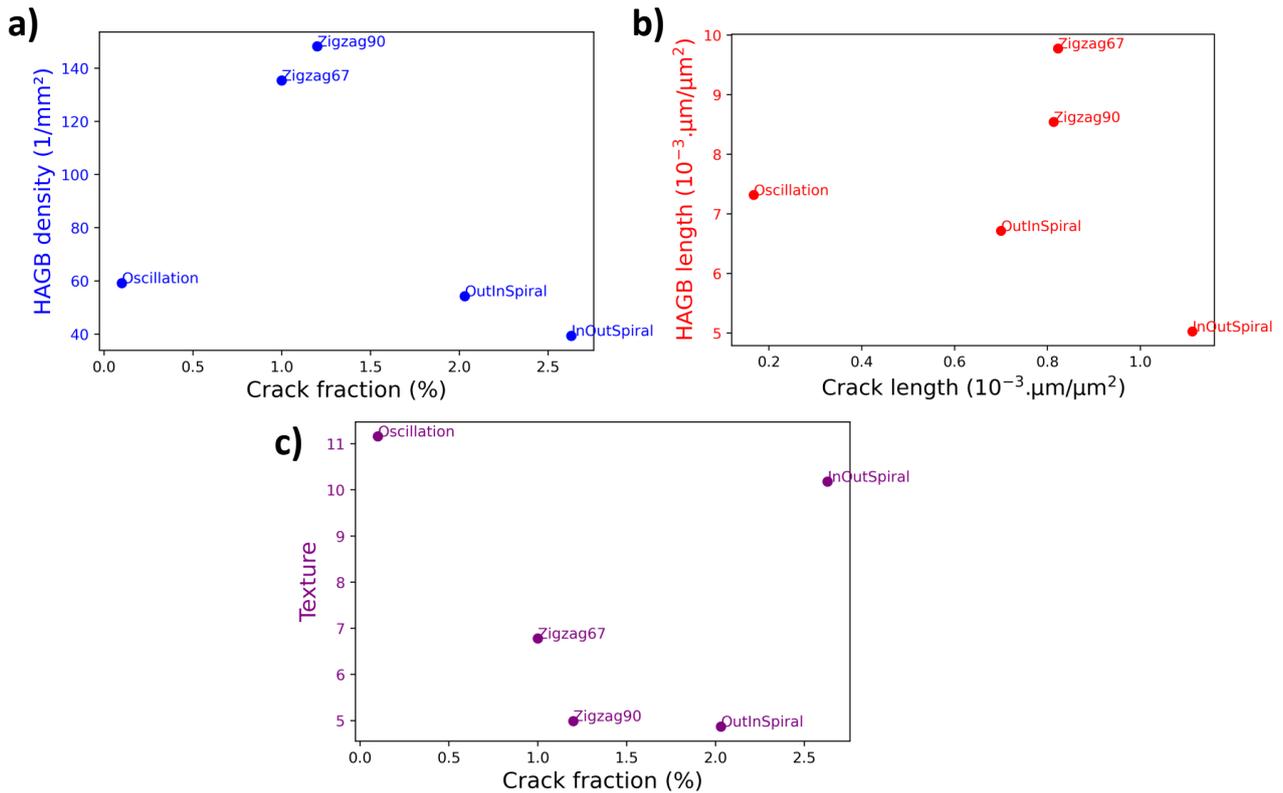


FIGURE 5.15 – Évolution (a) des densités de joints de grains, (b) de la longueur totale de HAGB et (c) de la texture en fonction de la réponse à la fissuration des différentes stratégies de lasage.

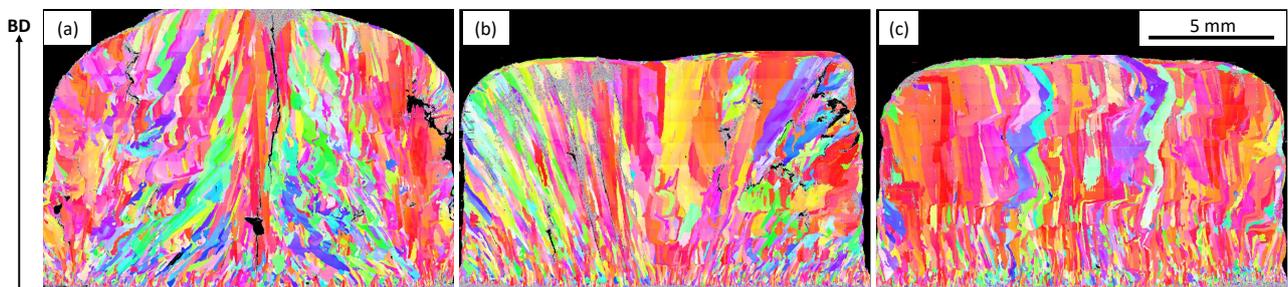


FIGURE 5.16 – Influence des stratégies de lasage sur la microstructure brute de FA de PASC0-03 : (a) Out-In Spiral, (b) In-Out Spiral et (c) Oscillation (IPF selon BD, MEB-EBSD).

multipliée par plus de 6 (Tableau 5.1). Du point de vue des normes des grandeurs microstructurales (Figure 5.15) ou des normes des grandeurs thermiques (Figure 5.17) ces deux stratégies sont très proches. En effet, les microstructures des stratégies en In-Out Spiral et en Oscillation partagent une grande partie de leurs aires sur la carte CET. Il ressort de ces résultats que les valeurs globales des grandeurs microstructurales ne peuvent pas expliquer à elles seules les différences de réponse à la fissuration des deux stratégies.

Afin de comprendre les différences entre les deux stratégies, des simulations thermiques ont été réalisées pour permettre de modéliser les grandeurs thermiques lors de la FA.

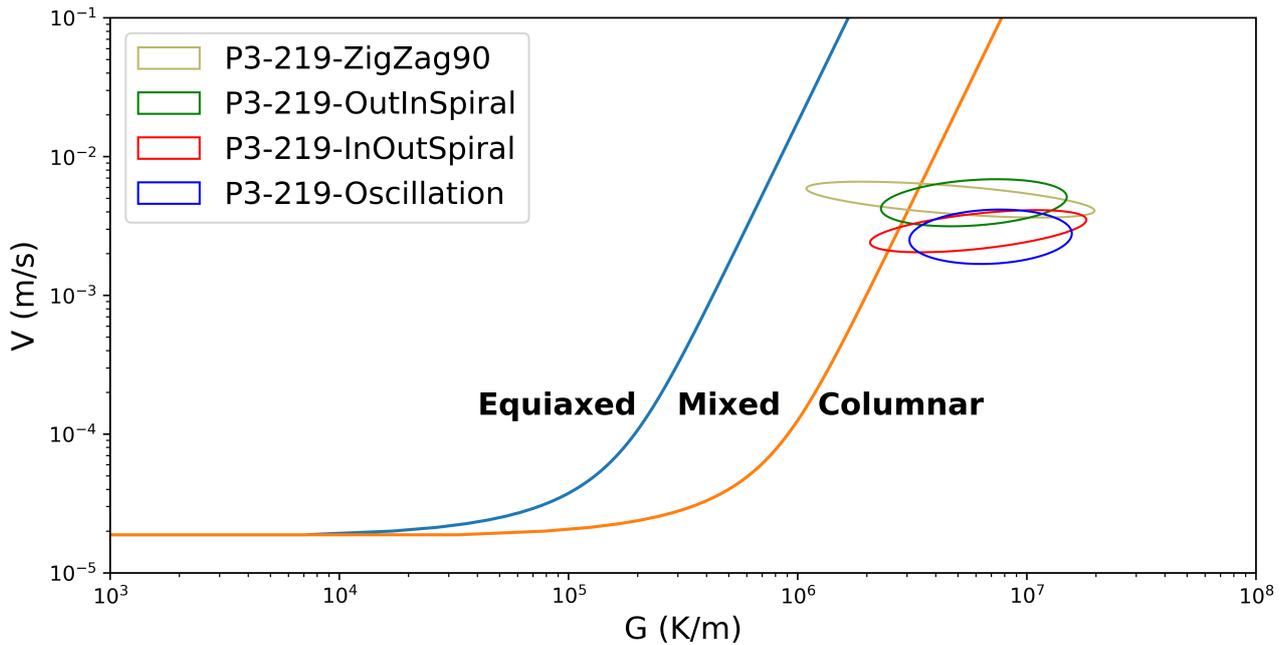


FIGURE 5.17 – Carte de transition microstructurale lors de la solidification de bandes centrales d'échantillons de PASC0-03 ayant subi des stratégies de lasage différentes (Poly-Shape, paramétrie 219).

### 5.2.2 ) Simulations thermiques

Les simulations thermiques permettent d'accéder aux différentes grandeurs thermiques lors de l'élaboration DED des superalliages PASC0. Par souci d'espace de stockage des données, seules les données thermiques des zones centrales des BU sont conservées. Cela correspond à la zone classiquement caractérisée de manière expérimentale, découpée à mi-longueur selon l'axe X et dans un plan YZ.

#### 5.2.2.1 ) Calibrage des simulations

Afin de simuler les évolutions thermiques des différentes stratégies de lasage, les paramètres DED ont été implémentés dans le code : paramétrie 219 de Poly-Shape (1100 W, 600 mm/min et une hauteur de cordon de 0,58 mm).

A l'issue des simulations, les évolutions de températures et donc les gradients thermiques, vitesses de refroidissement et de solidification sont calculés en fonction du temps et tout au long de l'élaboration des BU (Figure 5.18).

Afin de rendre compte de la microstructure brute de FA, seules les grandeurs thermiques au moment de la solidification sont étudiées. On suppose donc qu'il n'y a pas d'évolution de la structure granulaire en dessous de la température de solidus de l'alliage et lors du cyclage thermique induit par le procédé DED qui ne dure que quelques minutes.

Afin de pouvoir comparer les données brutes des simulations (Figure 5.18) aux caractérisations expérimentales de la microstructure brute de FA, il faut donc fixer un intervalle de solidification de l'alliage pendant son élaboration par FA. D'un point de vue physique, la solidification lors du DED s'effectue entre la température de liquidus et de solidus de l'alliage. Dans le cas de PASC0-03, ces températures mesurées par ATD (10°C/min) sont respectivement à 1480°C et 1380°C. Toutefois, à cause du procédé de dépôt multi-couche, il se peut que la température d'un point passe au-dessus du solidus sans franchir le liquidus. Cela peut provoquer une fusion partielle de l'alliage sans pour autant affecter la microstructure granulaire. La prise en compte de ces refusions partielles peut affecter

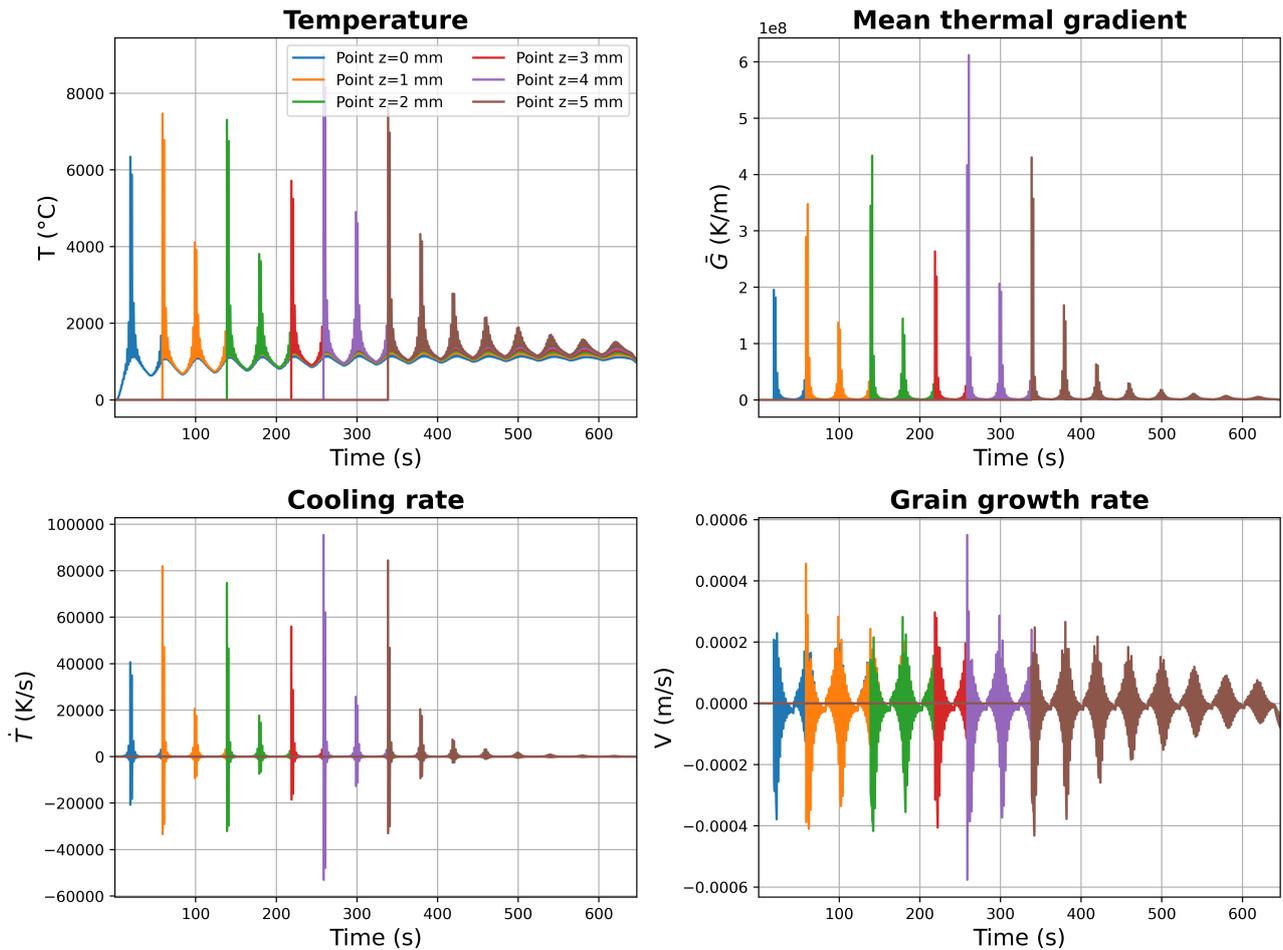


FIGURE 5.18 – Évolution pour différentes hauteurs par rapport au substrat de la température, du gradient thermique, de la vitesse de refroidissement et de la vitesse de croissance des grains au cours de la simulation de l'élaboration DED pour la stratégie en ZigZag 90° (paramétrie Poly-Shape 219).

les grandeurs thermiques alors que la microstructure n'est pas fortement affectée. Afin de simplifier le problème et les simulations, les fusions partielles n'ont pas été prises en compte. Le domaine de solidification d'un point est donc fixé entre le dernier passage de sa température sous le liquidus et son prochain passage sous le solidus (Figure 5.19). Sur l'exemple concret de la Figure 5.19, cette non-prise en compte des fusions partielles (cerclées en rouge) fait passer l'intervalle de solidification d'environ 100 secondes à 2 secondes.

Les fusions partielles ne sont pas prises en compte, cependant, il faut prendre en compte les fusions totales, c'est-à-dire les passages de la température au-dessus du liquidus. Ces passages au-dessus de la température de liquidus mènent à une réinitialisation de la microstructure brute de solidification. Or, du fait des vitesses de chauffe et de refroidissement rapides lors de la FA, la cinétique de fusion peut être retardée. Dans PASCo-03, la température de liquidus et donc de fusion totale évolue en fonction de la vitesse de chauffe, et ce même avec des vitesses de chauffe faibles comparées à la FA (Figure 5.20 (a)). En effet, la fusion s'effectue à plus haute température lorsque la vitesse de chauffe augmente.

Fixer une température de refusion totale à la température de liquidus peut donc mener à des réinitialisations de la microstructure qui n'ont pas eu le temps de se dérouler lors de la FA où de fortes vitesses de chauffe et de refroidissement ont lieu. Afin de s'affranchir de ce problème, la température seuil pour mener à une réinitialisation de la microstructure a été fixée à 2000°C. Cette température a été fixée suite à l'observation des résultats des simulations (Figure 5.18) de sorte que la dernière

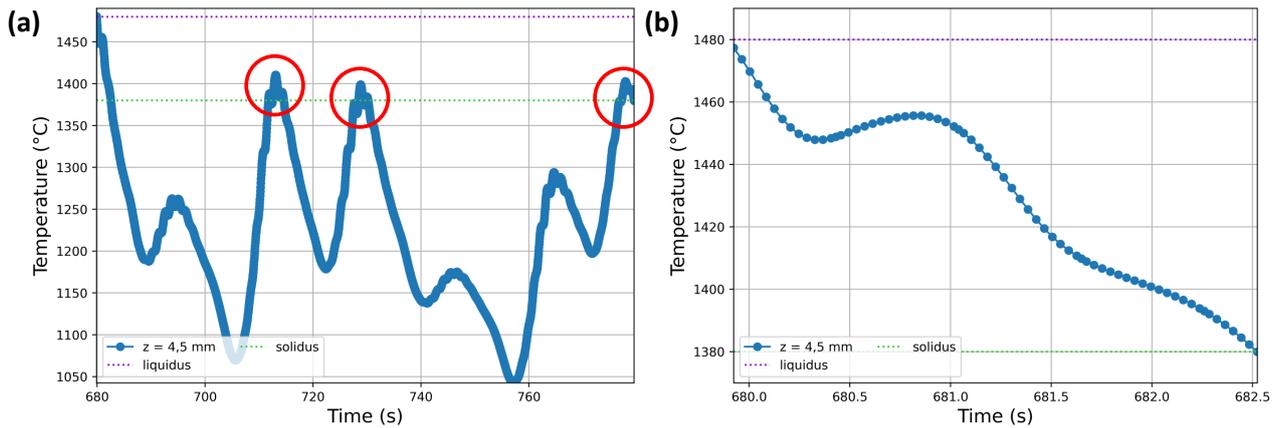


FIGURE 5.19 – Intervalle des températures de solidification d’un point central pour la stratégie en oscillation situé à 4,5 mm du substrat entre le dernier passage sous le liquidus et le solidus (a) avec refusion partielle (encerclée en rouge) et (b) sans refusion partielle.

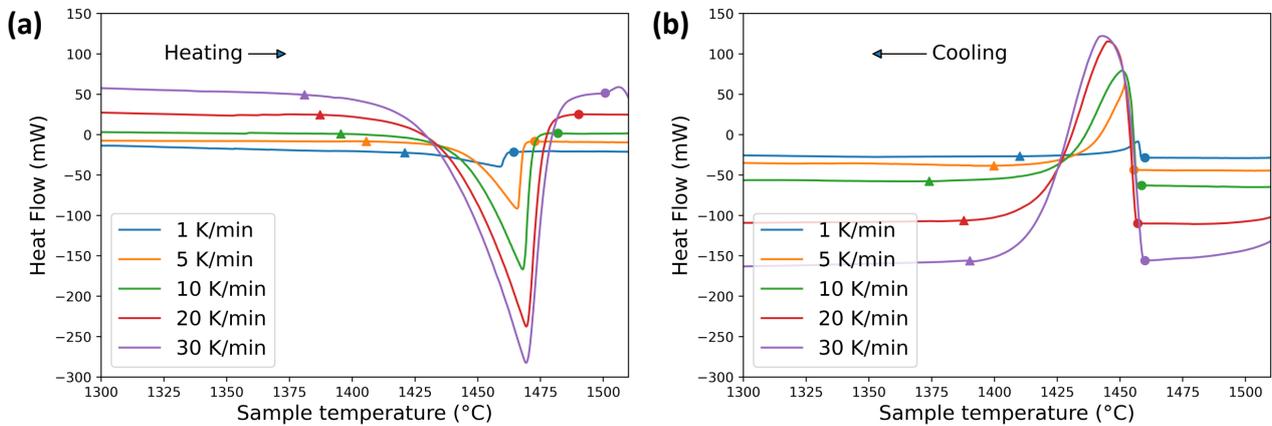


FIGURE 5.20 – Évolution des températures de solidus (marqueurs en triangle) et liquidus (marqueurs en disque) en fonction de la vitesse (a) de chauffe ou (b) de refroidissement dans l’alliage PASC0-03 (ATD).

fusion totale d’une couche  $i$  se déroule au maximum au moment du dépôt de la couche  $i + 3$  pour les premières couches et  $i + 4$  pour les dernières couches avec la stratégie classique en Zigzag à  $90^\circ$ . Cette modification artificielle de la température de fusion totale paraît plus crédible pour les stratégies ayant de fortes accumulations de chaleur, comme la stratégie en Oscillation. En effet, si on utilise, pour le calcul, une température de fusion totale à  $1480^\circ\text{C}$ , la matière déposée lors de la 1<sup>re</sup> couche est susceptible d’atteindre à nouveau cette température, et donc d’être refondue, jusqu’à l’élaboration de la 5<sup>e</sup> couche. La modification de cette température de fusion totale, en prenant une température fixée à  $2000^\circ\text{C}$ , permet de limiter la refusion de la première couche à la 3<sup>e</sup> couche élaborée. Ce choix de température est discutable mais il est nécessaire en l’absence de calibration expérimentale.

Un dernier problème intervient lorsque l’on compare les résultats expérimentaux et simulés reportés sur les cartes de solidification lorsque les calculs sont réalisés avec un liquidus fixé à  $1480^\circ\text{C}$ . Bien qu’expérimentalement, le liquidus ne semble que peu impacté par les changements de vitesse de refroidissement (Figure 5.20 (b)), les données expérimentales semblent être décalées avec celles simulées avec un liquidus fixé à  $1480^\circ\text{C}$ . Cette conséquence d’un manque de calibrage est visible sur la Figure 5.21. Afin de se rapprocher des gradients obtenus expérimentalement, la température de liquidus a été volontairement augmentée pour concorder avec celle de la refusion totale, soit  $2000^\circ\text{C}$  et celle de

solidus a été augmentée à 1900°C afin de maintenir un intervalle de solidification de 100°C (Figure 5.21). Avec cette nouvelle température de liquidus, les gradients simulés  $G$  sont bien plus cohérents avec ceux mesurés expérimentalement (cercles en tirets et pointillés *versus* cercles pleins). Cependant, on voit que les valeurs de vitesses de croissance des grains  $V$  simulées sont très inférieures à celles mesurées. Par manque de temps, elles n'ont pas été recalibrées, leurs valeurs étant moins importantes vis-à-vis de l'objectif recherché par ces simulations. En effet, le but est de connaître les directions du gradient thermique afin de pouvoir estimer les directions de croissance des dendrites et donc des grains, ainsi que la texture des microstructures brutes de FA. Le but n'est pas, avec ces simulations, d'évaluer les transitions microstructurales.

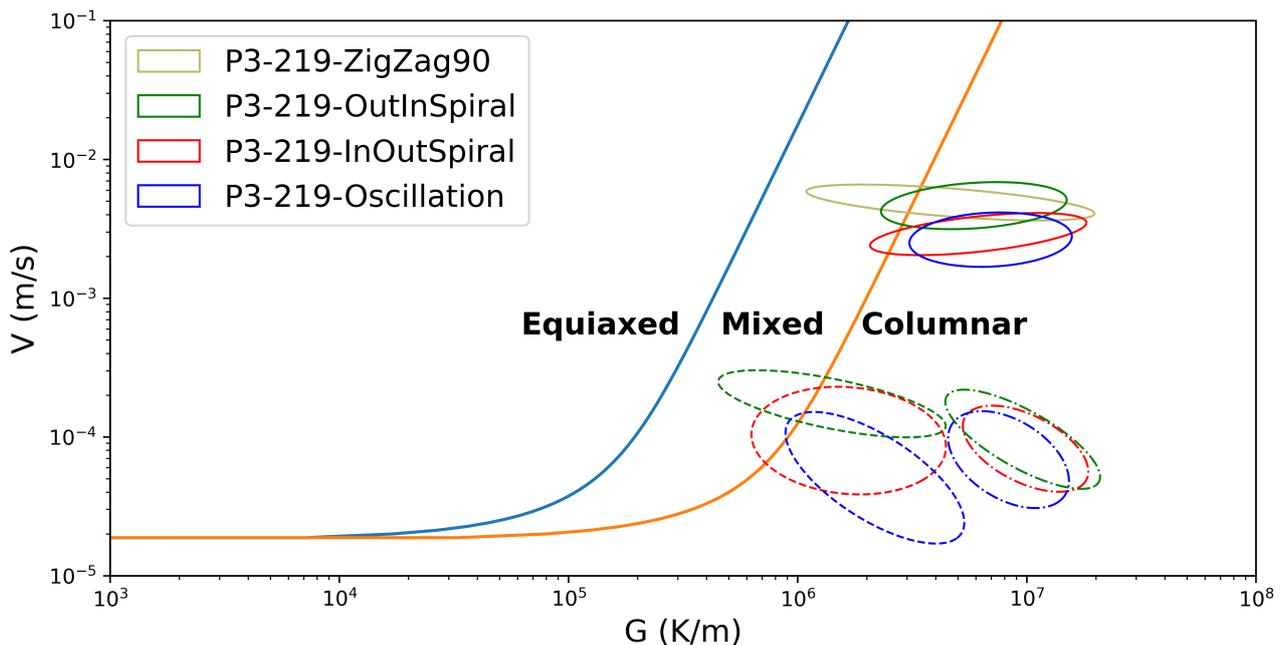


FIGURE 5.21 – Carte de transition microstructurale lors de la solidification d'échantillons de PASC03 ayant subi des stratégies de lasage différentes (Poly-Shape, paramétrie 219). En traits pleins les mesures expérimentales. En tirets les simulations avec un liquidus fixé à 1480°C. En alternance de tirets et pointillés les simulations avec un liquidus fixé à 2000°C.

### 5.2.2.2 ) Simulations des grandeurs thermiques lors de la FA

Les simulations thermiques des différentes stratégies de lasage avec la paramétrie 219 de Poly-Shape permettent d'accéder aux grandeurs thermiques et notamment aux gradients thermiques. Ces gradients sont importants pour comprendre les microstructures de solidification mais aussi l'intensité des dilatations thermiques au moment de la solidification. Pour chacune des stratégies et dans l'intervalle de température de solidification fixé précédemment (entre 2000°C et 1900°C), les gradients thermiques ont donc été calculés en tout point des maillages des BU (Figure 5.22).

A iso-paramétrie, il apparaît que les stratégies de lasage affectent fortement les gradients thermiques et leurs directions :

- La stratégie en ZigZag 90° mène à des gradients thermiques verticaux et parallèles à la direction de fabrication (Figure 5.22 (a)). Au fur et à mesure de l'élaboration, le BU accumule de la chaleur, comme cela est visible avec la diminution de la norme du gradient thermique en fonction de la hauteur.
- Comme la stratégie précédente, la stratégie en Oscillation mène à des gradients thermiques

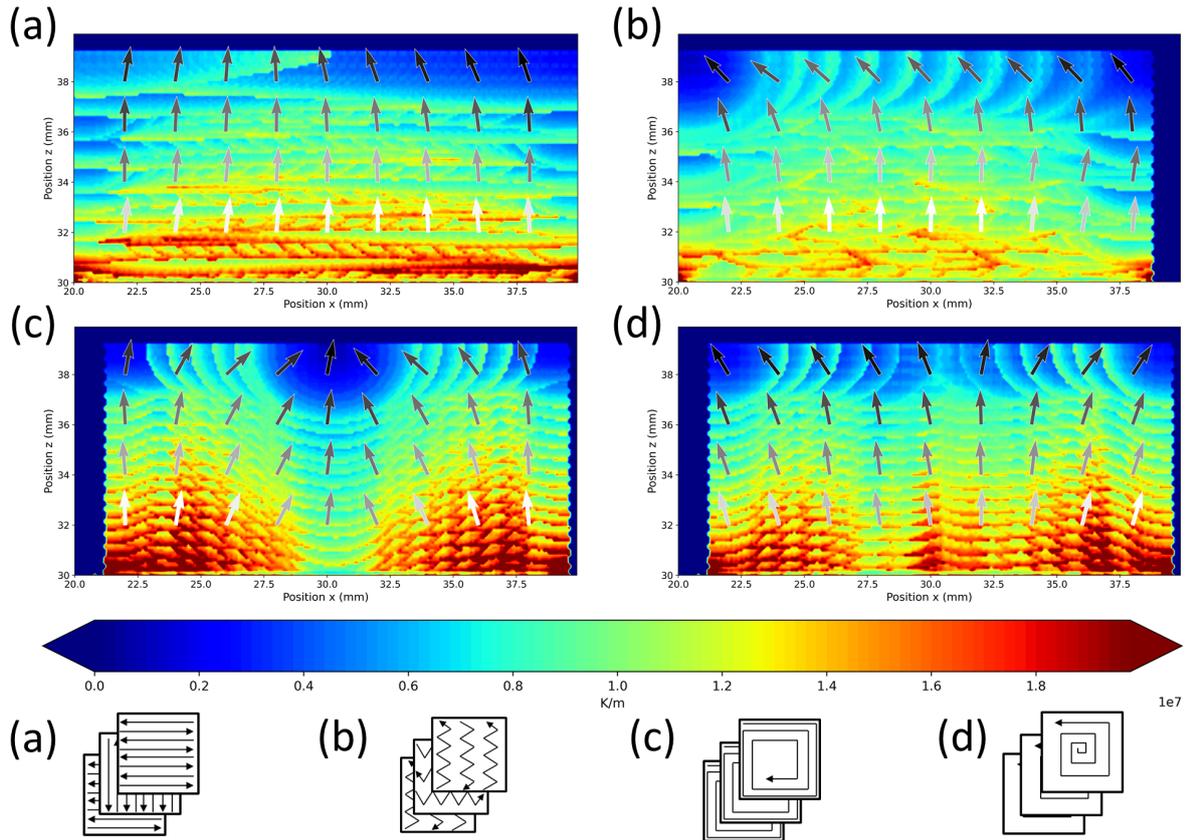


FIGURE 5.22 – Évolution des normes des gradients thermiques et de leurs directions pour les points dans une coupe centrale des BU en fonction des stratégies de lasage : (a) ZigZag 90°, (b) Oscillation 90°, (c) Out-In Spiral et (d) In-Out Spiral (Simulation Zset).

verticaux (Figure 5.22 (b)). L'accumulation de chaleur est plus importante et plus rapide que la précédente puisque la norme des gradients à la solidification diminue plus rapidement avec la hauteur et est moins intense dans les premières couches. Cela peut notamment être dû à un bain de fusion plus profond et large dans le cas de l'Oscillation, discernable dans la partie supérieure des BU.

- La stratégie en Out-In Spiral présente des directions du gradient thermique similaires à ses directions de lasage (Figure 5.22 (c)). En effet, le gradient thermique est dirigé de l'extérieur vers l'intérieur. L'accumulation de chaleur est importante au cœur du BU où la norme du gradient diminue comparée aux bords. A cause de cette accumulation de chaleur en se rapprochant du centre du BU, les gradients thermiques diminuent et le bain de fusion s'élargit, comme cela est visible dans la dernière couche.
- La stratégie en In-Out Spiral a, quant à elle, des directions de gradients thermiques de l'intérieur vers l'extérieur (Figure 5.22 (d)). Comme les deux premières stratégies, l'accumulation de chaleur s'accroît avec la hauteur du BU.

Grâce à ces simulations, les directions de croissance des grains observées en EBSD (Figure 5.23) peuvent être corrélées aux directions des gradients thermiques dans le plan de coupe. En effet, comme discuté dans le chapitre 3, les directions de croissance privilégiées  $\langle 001 \rangle$  s'orientent préférentiellement selon le gradient thermique. La comparaison entre les résultats des simulations et les caractérisations expérimentales mettent en évidence un résultat majeur, qui permet de confirmer la tendance des **grains** à **croître** selon la **direction du gradient thermique** dans le cas des stratégies de lasage étudiées.

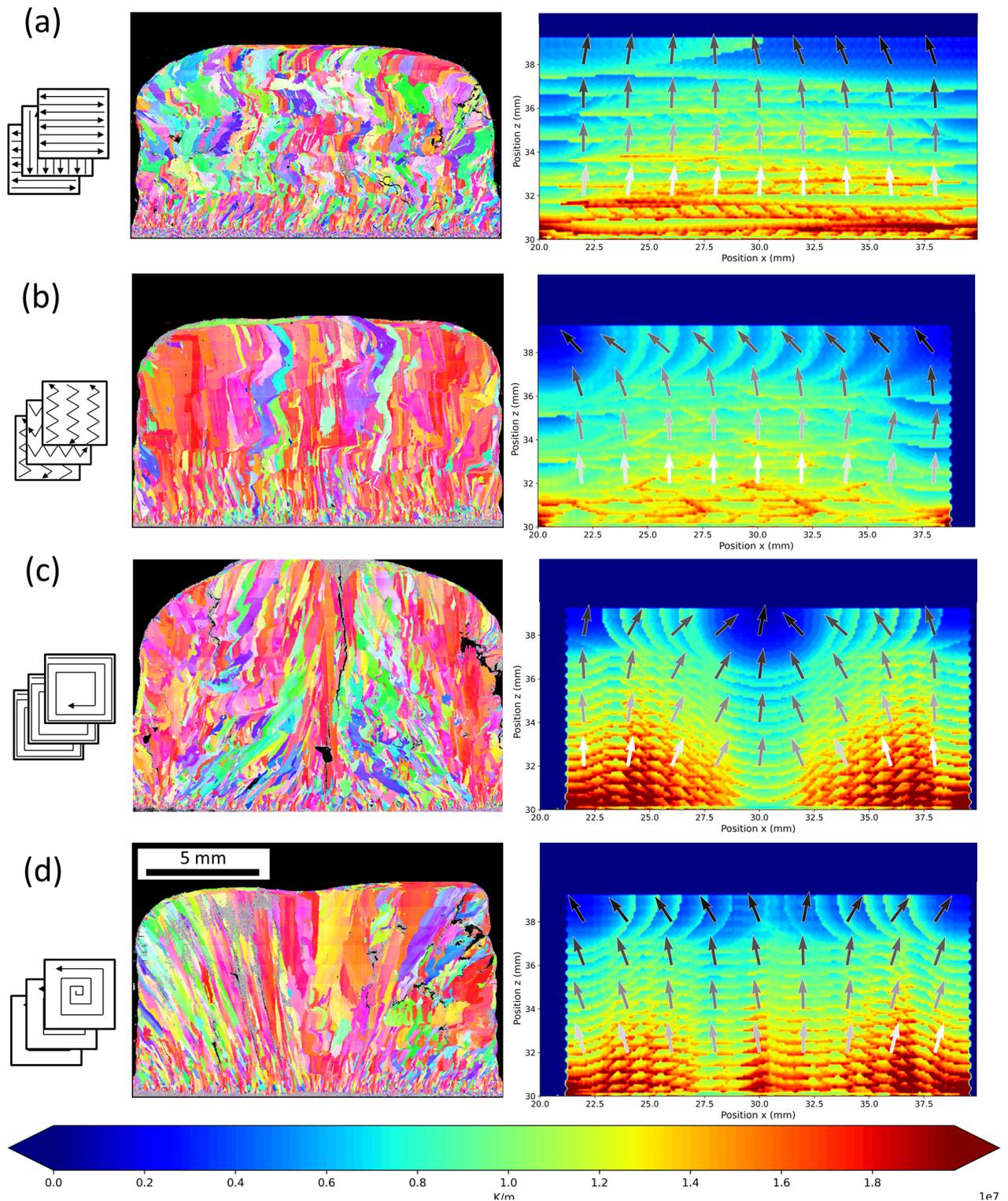


FIGURE 5.23 – Évolution des structures granulaires, des normes des gradients thermiques et de leurs directions pour les points dans une coupe centrale des BU en fonction des stratégies de lasage : (a) ZigZag 90°, (b) Oscillation 90°, (c) Out-In Spiral et (d) In-Out Spiral (IPF selon BD, MEB-EBSD et Simulation Zset).

Ces simulations sur les gradients thermiques peuvent aussi expliquer l'apparition de certaines fissures :

- Dans les premières couches de la stratégie en ZigZag 90°, à cause de l'intensité des gradients thermiques à la solidification, des contraintes thermiques élevées s'appliquent et des fissures peuvent apparaître. Cependant, la densité de HAGB, plus élevée que dans les autres stratégies,

permet de répartir les contraintes et de limiter la taille des fissures (Figure 5.23 (a)).

- La stratégie en Oscillation permet d'accroître la taille du bain de fusion et de limiter l'intensité des gradients thermiques et donc des contraintes thermiques. Cette stratégie permet d'accumuler de la chaleur de façon homogène dans le BU lors de la solidification. De plus, le gradient unidirectionnel de cette stratégie permet, malgré la faible densité de HAGB, de limiter l'apparition de fissures. En effet, les grains et les HAGB sont peu nombreux, mais leurs directions sont orientées de façon orthogonale à l'axe de sollicitation des contraintes thermiques, ce qui permet de répartir les contraintes thermiques sur une large densité d'interfaces utiles. Cette microstructure colonnaire fine solidifiée sous un gradient thermique unidirectionnel selon la direction de fabrication permet donc de limiter la fissuration (Figure 5.23 (b)).
- La stratégie en Out-In Spiral permet aussi d'accroître la taille du bain de fusion mais de façon hétérogène puisque cet accroissement de taille s'effectue en se rapprochant du centre du BU. Le gradient thermique est donc uniquement diminué au centre, zone qui se solidifie en dernier. Au moment de sa solidification, les bords déjà solides se contractent en refroidissant, appliquant des contraintes en traction sur le centre. Cela mène à de fortes sollicitations et à l'apparition de la fissure centrale observée en optique (Figure 5.23 (c)).
- La stratégie en In-Out Spiral accroît aussi la taille du bain de fusion dans les dernières couches. Pour cette stratégie, l'accumulation de chaleur est plus lente que pour la stratégie en Oscillation, comme le montrent les gradients thermiques, lors de la solidification, plus élevés dans les premières couches élaborées. Les gradients et les contraintes en bas de BU sont suffisamment importants pour mener à l'apparition de fissures aux HAGB. Au fur et à mesure de l'élaboration et de la mise en épitaxie, les grains croissent, les HAGB se prolongent tout comme leurs fissures. Cette microstructure colonnaire fine solidifiée sous un gradient thermique multidirectionnel (de l'intérieur vers l'extérieur) ne permet pas d'accumuler suffisamment de chaleur pour limiter la fissuration, ce qui la différencie de la stratégie en Oscillation (Figure 5.23 (d)).

Il ressort de l'application de **différentes stratégies** à iso-paramétrie que la **direction du gradient thermique** et l'**accumulation de chaleur** sont **importantes** pour **limiter la fissuration**. Une stratégie menant à une **microstructure colonnaire fine** avec un **gradient thermique unidirectionnel** permet de **réduire** de façon significative l'**apparition de fissures**, **contrairement à un gradient thermique multidirectionnel**. Cette direction unique du gradient est accessible avec un **élargissement du bain de fusion** promu, en l'occurrence, par la stratégie en **Oscillation**. Cette conclusion met aussi en évidence l'**intérêt** d'un **préchauffage du substrat**, qui permettrait également d'accroître la taille du bain de fusion et de favoriser une direction unique du gradient thermique selon la direction de fabrication.

### 5.3 ) Implémentation d'ultrasons

---

La seconde stratégie explorée pour permettre le contrôle du nombre de HAGB afin de limiter la fissuration consiste à tenter d'obtenir une microstructure équiaxe. En effet, une telle stratégie revient à prolonger les tendances observées dans le chapitre 4 paragraphe 4.4, en augmentant la densité et la longueur totale des HAGB et en diminuant la texture, la sensibilité à la fissuration diminue (flèches vertes sur la Figure 5.24). La transition vers une telle microstructure permet de répartir les contraintes thermiques et les solutés sur une plus grande densité d'interfaces (joints de grains). Ces meilleures répartitions permettent de décroître l'intensité des contraintes sur un même joint de grain tout en

diminuant l'intensité de ses ségrégations en éléments mineurs, et de ce fait permettent de limiter la sensibilité de la microstructure à la fissuration.

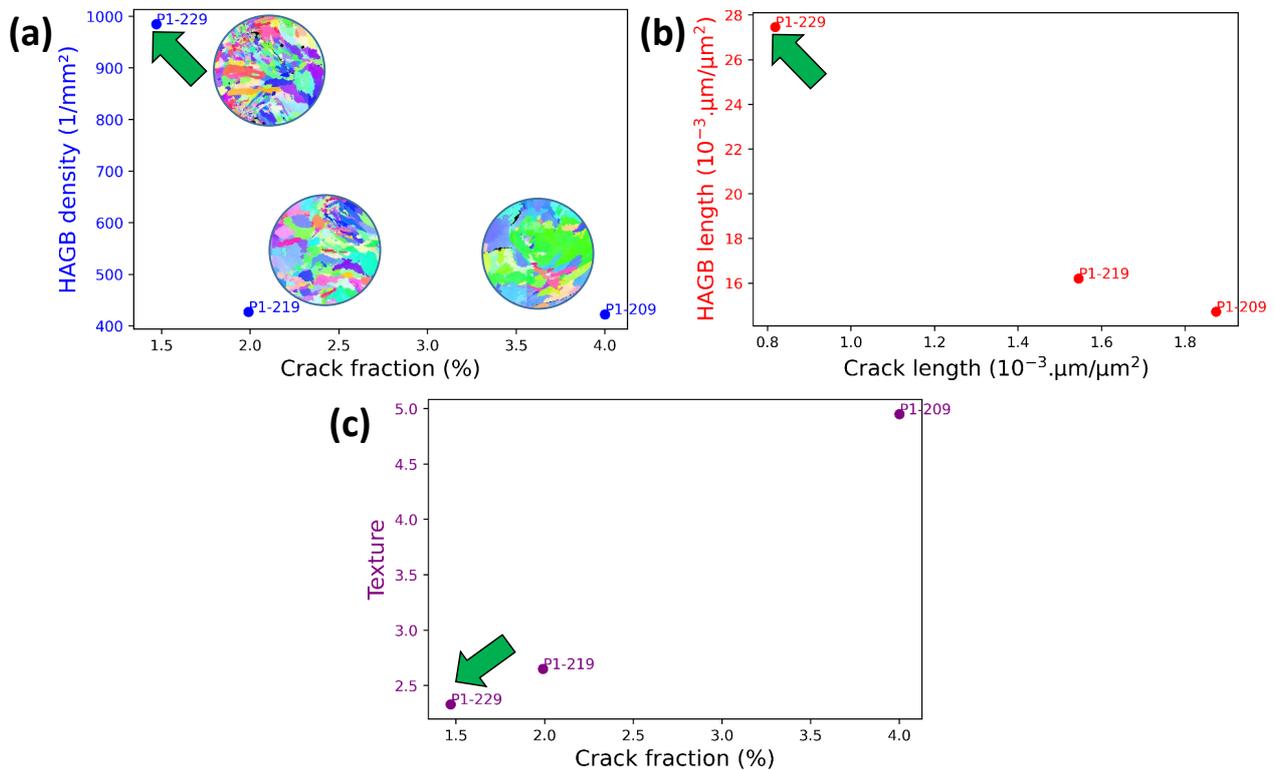


FIGURE 5.24 – Lien entre (a) densité de HAGB, (b) longueur totale des HAGB normalisée, (c) texture et fissuration pour différents BU issus de différents jeux de paramètres de PASCo-01. P1-2XX signifie PASCo-01 paramétrie 2XX chez Poly-Shape. Les flèches vertes sont les transitions microstructurales visées lors de l'implémentation d'un traitement ultrasonique *in situ*.

Il a été vu dans le chapitre précédent que cela peut passer par une diminution de l'énergie volumique appliquée lors de l'élaboration qui permet d'affiner la taille des grains et limiter la mise en épitaxie. Or, il a aussi été vu dans le même chapitre, que réduire l'énergie volumique a des limites puisque cela entraîne également des manques de fusion qui sont fortement indésirables pour la santé interne des échantillons. Afin d'éviter ces manques de fusion tout en réalisant une transition de microstructure colonnaire vers équiaxe, un traitement ultrasonique *in situ* a été appliqué lors de l'élaboration des BU. Ce type de traitement permet de déstabiliser les germes des grains en début de solidification et/ou de casser des bras de dendrites en cours de solidification par un phénomène de cavitation dans le bain liquide [104, 105].

### 5.3.1 ) Montage expérimental

Afin de déposer les poudres métalliques fondues en présence d'ultrasons, un montage expérimental a été développé. Plusieurs configurations ont été testées afin de permettre la meilleure transmission possible des ultrasons émis par la sonotrode vers le bain liquide.

Une sonotrode *Vibracell 13039* a été sélectionnée pour les premières élaborations. Cette sonotrode permet d'émettre des ultrasons (US) à 20 kHz avec une amplitude maximale de 16,5 μm et une puissance de maximale de 600 W.

Afin de transmettre les US en sortie de sonotrode vers le substrat en 316L, un guide d'onde répondant à plusieurs caractéristiques doit être usiné. Premièrement, ce guide d'onde doit protéger la

sonotrode du flux de chaleur émis lors du dépôt DED. En effet, la sonotrode fonctionne uniquement jusqu'à 80°C alors que la température en dessous de substrat dépasse largement cette température d'utilisation recommandée (240°C mesuré par un thermomètre de contact). Le matériau choisi pour le guide d'onde s'est porté sur du Ti-6Al-4V (TA6V) puisque cet alliage de titane dispose de caractéristiques thermiques permettant de limiter la diffusion de la chaleur. De plus, le guide d'onde doit respecter certaines conditions dimensionnelles afin de maximiser l'amplitude des US. En effet, la longueur du guide d'onde doit être usinée de sorte qu'il y ait une demi-période en sortie de guide d'onde. Afin de trouver la longueur optimale du guide d'onde  $l$ , il faut donc prendre en compte le nombre de périodes  $n$  dans le guide ainsi que la célérité des ondes dans l'alliage  $C_{TA6V}=4987$  m/s, la fréquence  $f_{20kHz}$  des ondes à 20 kHz et leur longueur d'onde  $\lambda$  (Équation 5.8).

$$\begin{cases} l = n \times \lambda \\ \lambda = C_{TA6V}/f_{20kHz} \\ n = 0,5 \end{cases} \implies \begin{cases} l = 10,4 \text{ cm} \\ \lambda = 24,9 \text{ cm} \\ n = 0,5 \end{cases} \quad (5.8)$$

Connaissant la longueur du guide (10,4 cm), des simulations thermiques ont été conduites afin de vérifier l'aspect de protection thermique du matériau choisi. Pour le TA6V, une conductivité thermique de 6,7 W/m/K, une masse volumique de 4,3 g/m<sup>3</sup> et une capacité calorifique massique de 526,3 J/kg/K ont été appliquées (Figure 5.25).

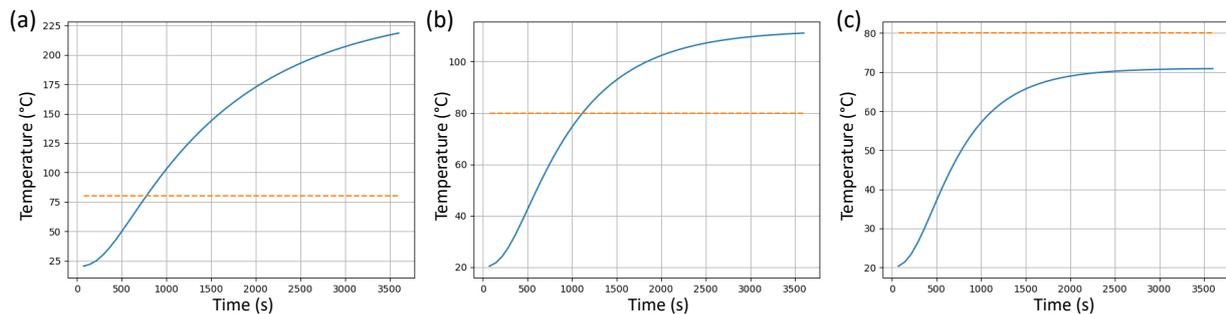


FIGURE 5.25 – Évolution de la température côté sonotrode en bout de guide d'onde en TA6V de longueur 10,4 cm pour l'application d'une température de 240°C côté substrat. Des coefficients de convection de (a) 0 W/m<sup>2</sup>/K correspondant à aucune convection, (b) 5 W/m<sup>2</sup>/K correspondant à une convection naturelle sans ventilateur et (c) 100 W/m<sup>2</sup>/K correspondant à une convection forcée avec ventilateur ont été appliqués.

Suite aux résultats des simulations et en connaissant le temps d'élaboration d'un BU (environ 10 min soit 600 s), il apparaît que les caractéristiques choisies du guide d'onde remplissent sa fonction : même sans ventilateur, le guide d'onde protège efficacement la sonotrode du flux de chaleur.

Afin de garantir une bonne transmission des ondes, le guide d'onde a été fileté aux deux extrémités pour être vissé à la fois à la sonotrode et au substrat (filetages non compris dans les 10,4 cm). De plus, un épaulement a été usiné dans les substrats afin de maximiser le contact avec le guide d'onde.

Les différents éléments du montage ont ensuite été intégrés à l'intérieur de la machine DED de Poly-Shape afin de pouvoir réaliser des élaborations sous traitement US *in situ* (Figure 5.26).

Lors de l'application du traitement US, des ajustements ont été nécessaires pour garantir une élaboration sous US maîtrisée :

- Une puissance maximale de 240 W a été obtenue pour le générateur.
- Du fait d'une surchauffe interne de la sonotrode, provoquée par son fonctionnement ininterrompu sur plusieurs minutes, celle-ci a été utilisée en mode pulsé à 80% pendant l'intégralité des

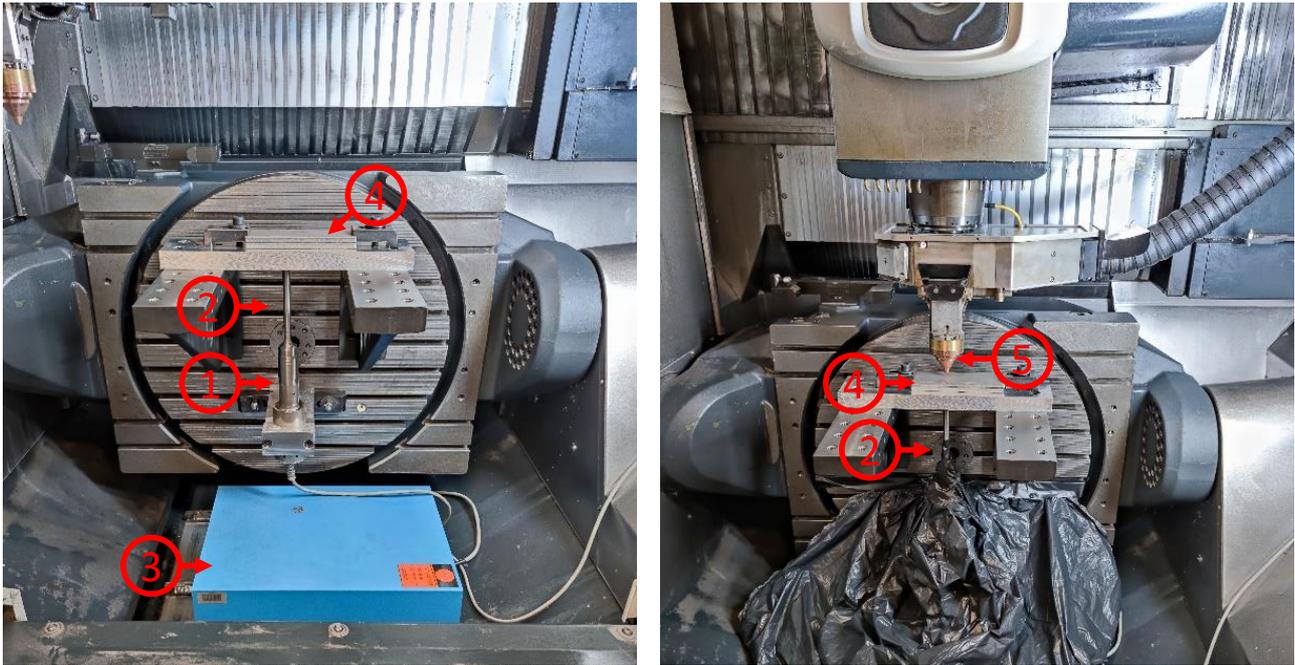


FIGURE 5.26 – Montage de la sonotrode dans la machine DED de Poly-Shape : 1. sonotrode, 2. guide d'onde en TA6V, 3. générateur, 4. substrat en 316L et 5. buse de dépôt DED.

élaborations. En effet, sans mode pulsé, la sonotrode se met en mode sécurité au bout de quelques minutes, ce qui provoque l'arrêt des US. Le mode pulsé permet d'obtenir une émission d'US sur 80% du temps d'élaboration.

- La paramétrie initialement sélectionnée comme proposant le meilleur compromis (paramétrie 219, 1100 W, 600 mm/min, 8 g/min) a dû être adaptée. L'application de la paramétrie classique 219, en présence d'US, conduit à l'apparition de très nombreux éjectas, ce qui ne permet pas aux poudres fondues d'adhérer au substrat et mène à la découpe laser du celui-ci. Afin de prendre en compte l'apport de puissance des US et d'éviter les éjectas, la puissance laser a été abaissée à 500 W pour l'alliage PASCo-01 et à 700 W pour l'alliage PASCo-03. Ce nouveau jeu de paramètres est noté 219-US. Une stratégie classique en Zigzag à 90° a été appliquée.

### 5.3.2 ) Observations microstructurales de l'état brut de FA

Les premières élaborations de BU sous traitement US *in situ* ont été réalisées sur l'alliage PASCo-01. Deux BU ont été obtenus, un sans traitement US avec la paramétrie 219-US servant d'échantillon de référence, et un second avec un mode US pulsé à 80% pour la même paramétrie. Les BU ont tout d'abord été caractérisés en microscopie optique (Figure 5.27).

Suite à l'application d'un traitement US, il ressort que le taux de fissuration est fortement diminué, comparativement à l'échantillon témoin sans US (Table 5.2). Le même constat est observé sur la longueur totale des fissures, celle-ci diminue lors de l'application d'un traitement US. Cependant, on peut remarquer une forte augmentation de la taille des porosités avec le traitement ultrasonique. En effet le taux de porosité est plus important pour le traitement US alors que le nombre de pores ayant une superficie supérieure à 100  $\mu\text{m}^2$  est similaire sur les deux BU. On peut de plus remarquer que les pores du BU avec US sont majoritairement localisés proche du substrat, où l'amplitude des ondes est maximale. Les US et leur phénomène de cavitation semblent donc avoir pour effet de fortement déstabiliser le bain de fusion, menant à la croissance des pores.

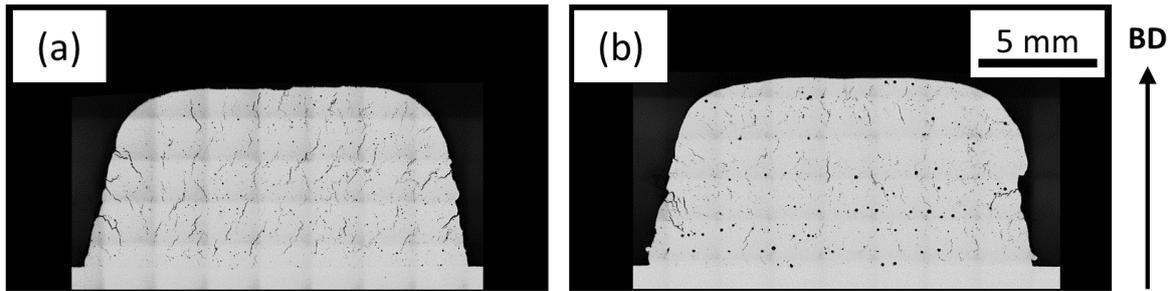


FIGURE 5.27 – Évolution de la quantité de défauts de BU de PASC0-01 en fonction de l’application d’un traitement US : (a) sans US et (b) US pulsé à 80% (Poly-Shape, paramétrie 219, microscopie optique sans attaque).

Traitement US	Fissuration (%)	Longueur de fissure ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )	Porosité (%)	Pores $> 100 \mu\text{m}^2$
Aucun	1,2	$1,1 \times 10^{-3}$	0,9	1071
Mode pulsé à 80%	0,8	$0,7 \times 10^{-3}$	1,4	1173

TABLE 5.2 – Comparaison de la fissuration et de la porosité à iso-paramétrie suite à l’application d’US dans l’alliage PASC0-01 (Poly-Shape, paramétrie 219-US).

Afin de relier les différences de fissuration des deux BU à la microstructure brute de FA, des analyses complémentaires au MEB ont été conduites sur l’intégralité d’une coupe centrale (Figure 5.28) ou focalisées sur une bande centrale de la coupe (Figure 5.29).

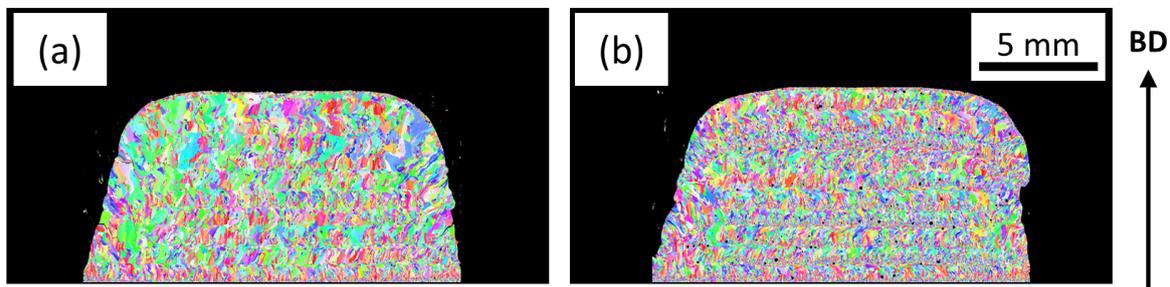


FIGURE 5.28 – Influence de l’application d’un traitement US sur la microstructure brute de FA de PASC0-01 : (a) sans US et (b) US pulsé à 80% (IPF selon BD, MEB-EBSD).

Les caractérisations EBSD révèlent un affinement de la microstructure brute de FA suite à l’application du traitement US. En effet, la microstructure passe de 368 grains/ $\text{mm}^2$  avec la paramétrie 219-US sans US à 708 grains/ $\text{mm}^2$  avec l’application d’US pendant l’élaboration. Cela est mis en évidence en séparant les grains colonnaires des grains équiaxes dans la hauteur des BU (Figure 5.30). Des bandes de grains équiaxes sont clairement discernables à intervalles réguliers, qui correspondent au bas de chaque couche en contact avec la partie déjà solidifiée issue des dépôts de couches précédentes. Du fait d’une meilleure propagation des ondes acoustiques dans les métaux en phase solide comparée à la phase liquide, les US ont une influence plus importante sur le liquide du bain de fusion proche des parties solides. De plus, tout comme la répartition des pores dans les BU, on remarque que le nombre de grains équiaxes est plus élevé dans les bandes proches du substrat, là où l’amplitude est maximisée comparé au reste du BU. On peut noter que les bandes de grains équiaxes bloquent la mise en épitaxie des grains à chaque couche, ce qui empêche la formation de gros grains colonnaires. Quant à la texture, celle-ci diminue avec l’application d’US du fait de la nucléation de bandes de grains équiaxes dans la microstructure colonnaire.

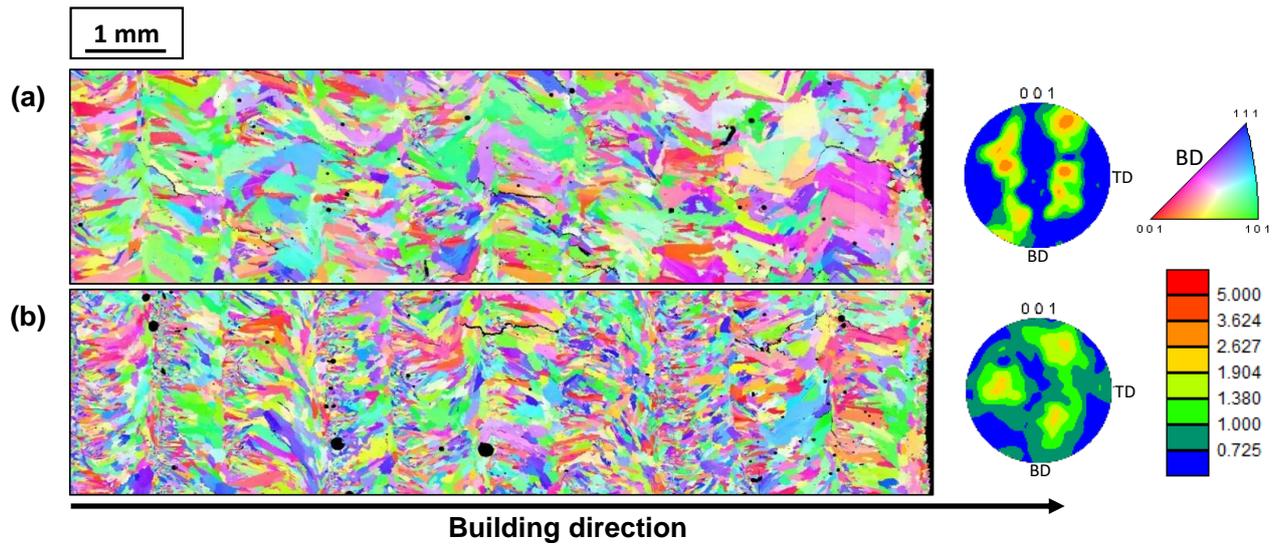


FIGURE 5.29 – Figures de pôles inverses selon la direction de fabrication et figures de pôles de bande centrale de PASCo-01 (a) sans et (b) avec un traitement ultrasonique en mode pulsé à 80% (Poly-Shape, paramétrie 219-US)(IPF selon BD, MEB-EBSD).

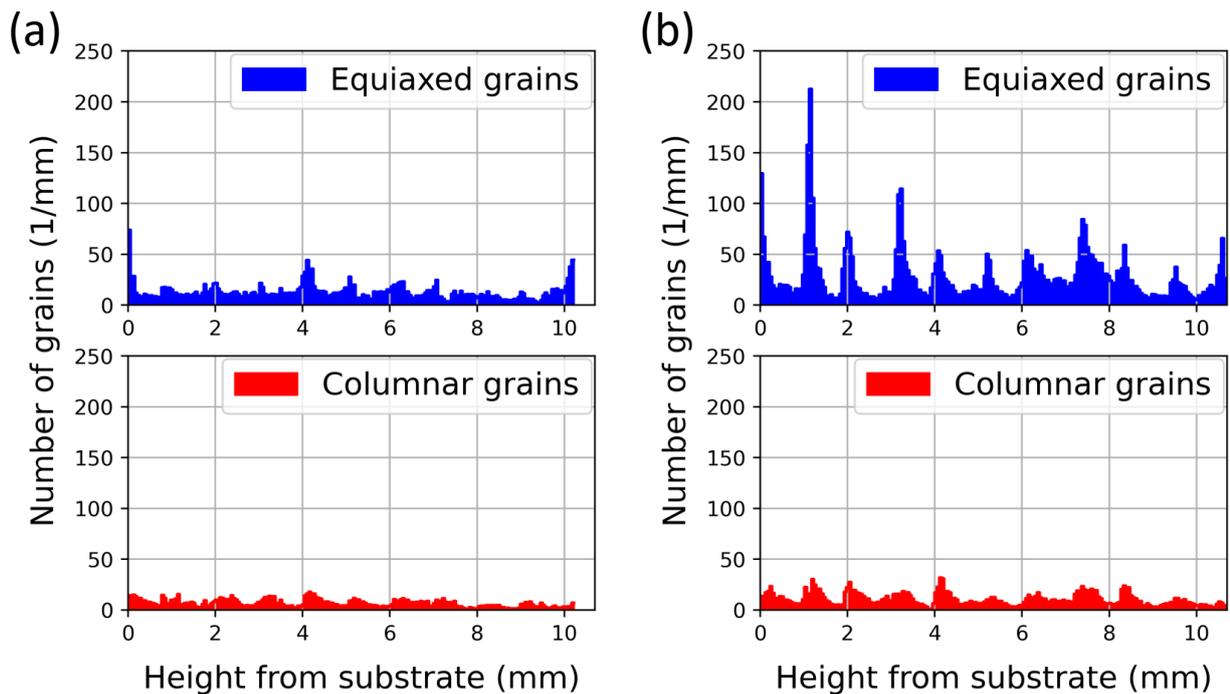


FIGURE 5.30 – Évolution de la proportion des grains équiaxes et colonnaires normalisée selon la largeur des bandes en fonction de la hauteur des échantillons pour (a) le BU sans US et (b) le BU avec US pulsés à 80%.

Les caractéristiques microstructurales ont à nouveau été mises en regard des défauts présents dans les microstructures brutes de FA (Figure 5.31). Les **transitions microstructurales** visées par l'introduction d'un **traitement ultrasonique** ont été atteintes. Grâce au phénomène de **cavitation** menant à la **nucléation** de nombreux grains équiaxes, la **densité de HAGB** et leur **longueur totale** ont été **augmentées** et la **texture** a été **réduite**. Ces transitions microstructurales ont permis de **réduire** la **fissuration**.

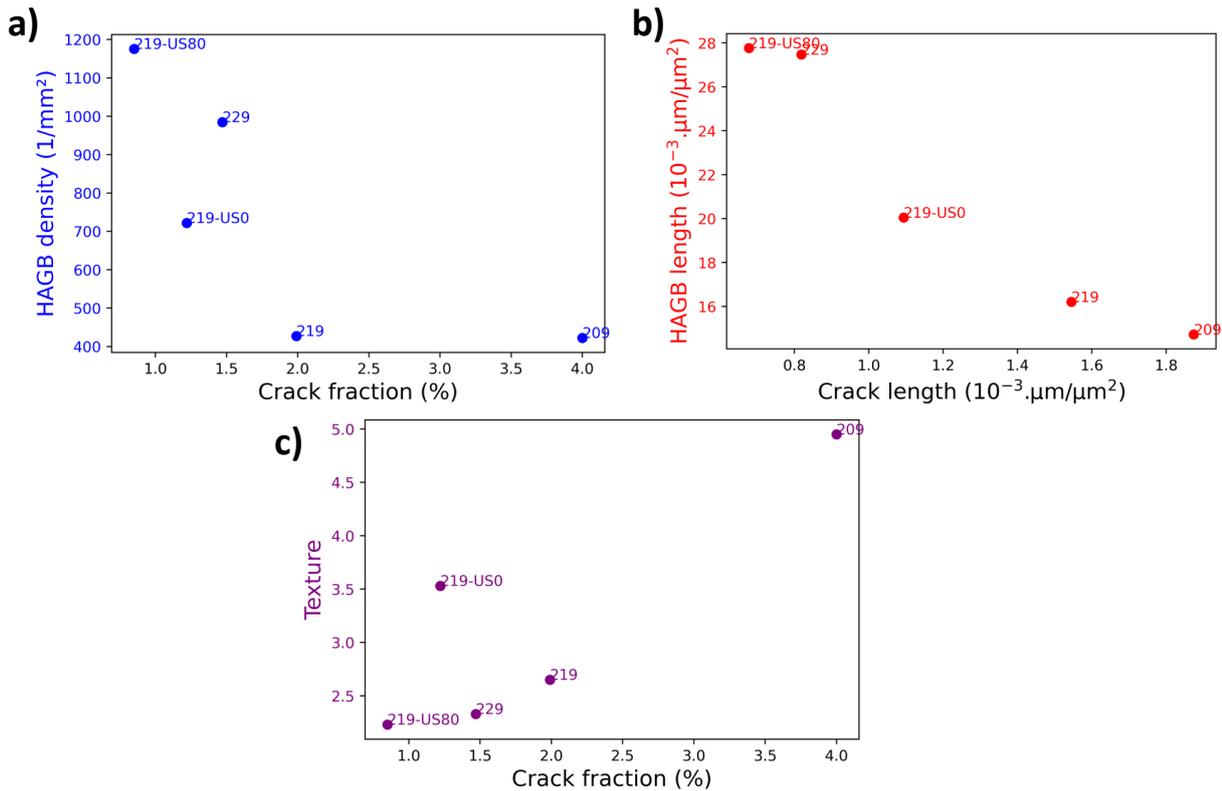


FIGURE 5.31 – Évolution (a) de la densité de joints de grains, (b) de la longueur totale de HAGB et (c) de la texture en fonction du traitement ultrasonique dans PASC0-01. Les numéros indiquent les paramètres utilisés chez Poly-Shape, le traitement ultrasonique est indiqué *via* les lettres "US0".

L'application d'US mène à un affinement de la microstructure et une transition microstructurale colonnaire vers équiaxe. Néanmoins, l'effet des US sur les gradients thermiques et les vitesses de croissance des grains est quasiment inexistant, comme cela est visible en Figure 5.32. Les deux BU partagent une grande partie de leur aire dans la carte CET. Ces grandeurs thermiques ne peuvent donc pas expliquer la transition microstructurale. Cette transition provient plutôt du nombre de germes de grains qui est largement augmenté avec l'application d'US. Ce nombre de sites de nucléation  $N_0$  a un effet direct sur les frontières des domaines colonnaire et équiaxe (Figure 5.8). Avec l'application d'US, les frontières sont donc translatées sans que le BU avec US ne change de valeur de gradients thermiques ou de vitesse de solidification (Figure 5.32). Cela donne lieu à deux frontières, différentes pour chaque domaine, dépendantes de l'application ou non d'US.

Les US ont permis de prolonger les tendances microstructurales (densité et longueur de HAGB) déjà observées précédemment dans le chapitre 4 qui permettent de limiter la fissuration sans modification des grandeurs thermiques. Bien que les stratégies en ZigZag 90° semblent toutes mener aux mêmes grandeurs thermiques (Figure 5.9 et Figure 5.32) et globalement aux mêmes intensités de contraintes, une augmentation du nombre de grains permet de réduire la fissuration. En effet, l'augmentation du nombre de HAGB pour des grandeurs thermiques similaires permet de répartir les contraintes thermiques sur une plus grande densité d'interfaces. Cela permet de réduire l'intensité des contraintes appliquées sur un même HAGB et donc de réduire la sensibilité de ces HAGB à la fissuration. Les US permettent de contourner le problème du manque d'énergie apportée aux poudres qui mène à des manques de fusion. Avec l'application d'US, les paramètres ne menant à aucun manque de fusion peuvent être conservés tout en augmentant le nombre de sites de nucléation. Cependant, les US mènent aussi à l'accroissement de la taille des pores ce qui reste néfaste pour la santé interne des BU.

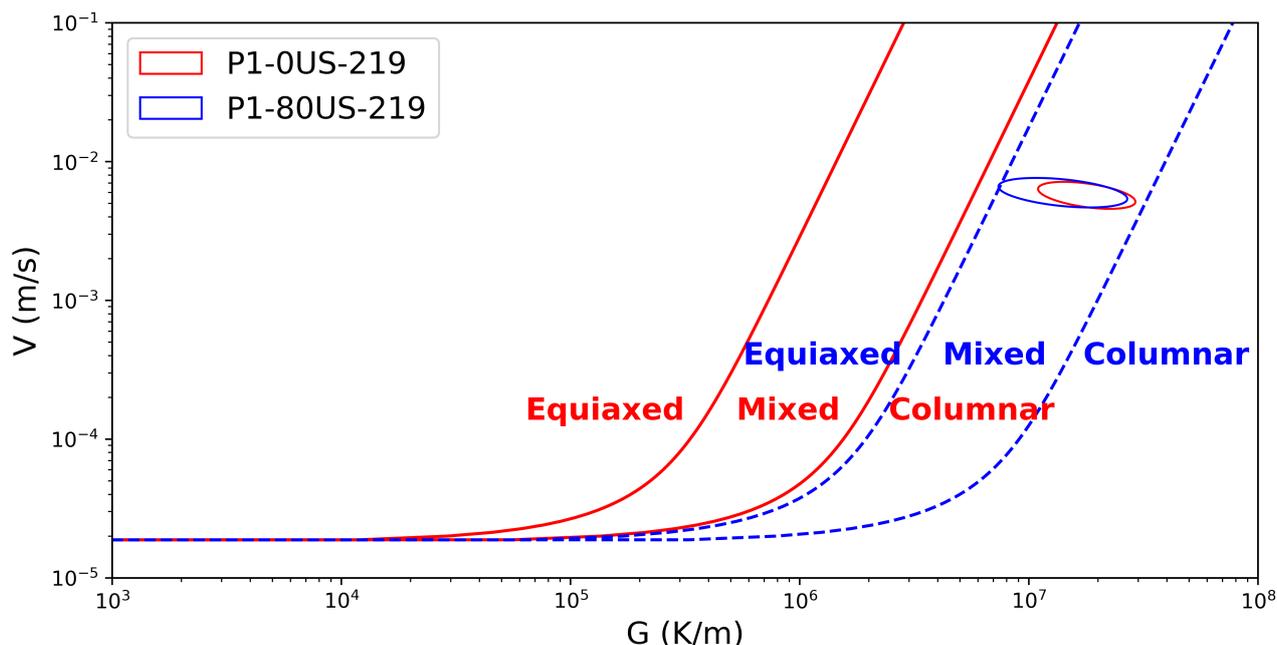


FIGURE 5.32 – Carte de transition microstructurale lors de la solidification de bandes centrales d'échantillons de PASCo-01 avec et sans traitement ultrasonique (paramétrie 219-US). Les frontières rouges correspondent au BU sans US ( $N_0=2\times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  [159]) et les frontières bleues correspondent au BU avec un traitement US pulsé à 80% ( $N_0=2\times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ). Les valeurs du nombre de sites de nucléation  $N_0$  n'ont pas été mesurées, la valeur de  $N_0$  pour les frontières du BU avec US a été artificiellement augmentée à titre illustratif.

Des optimisations sont encore nécessaires pour éviter ces défauts, notamment en balayant des gammes de puissances du laser et des US plus larges.

Des élaborations DED sous traitement ultrasonique *in situ* ont également été menées sur l'alliage PASCo-03. A nouveau, la paramétrie 219 a été adaptée en 219-US pour les US, la puissance laser a été réduite à 700 W afin d'éviter les éjectas induits par les US. Cette puissance est supérieure de 200 W par rapport à celle utilisée pour la paramétrie 219-US de l'alliage PASCo-01. Cette différence de puissance entre les deux alliages sous traitement ultrasonique provient d'observations expérimentales, où il s'est avéré que la sensibilité aux éjectas de PASCo-03 est réduite par rapport à PASCo-01. A la suite des élaborations de l'alliage PASCo-03 sous traitement ultrasonique, aucune transition microstructurale n'a été observée, ce qui a conduit au maintien de la même réponse à la fissuration des BU avec et sans US. Ces différences d'effet des US entre les alliages peuvent être causées par plusieurs phénomènes :

- Un dysfonctionnement de la sonotrode, ce qui est très peu probable.
- L'existence d'un rapport de puissance  $R_P$  entre la puissance des ultrasons  $P_{US}$  et la puissance du laser  $P_{Laser}$  en dessous duquel les US n'affectent pas la microstructure.

Si la puissance relative du laser est élevée, ce rapport est faible et alors la mise en épitaxie des grains est dominante. Dans le cas de PASCo-01, ce rapport vaut  $R_P=2,4$  alors qu'il vaut  $R_P=3,3$  dans PASCo-03. De plus, la limite de ce rapport peut aussi dépendre de la chimie de l'alliage. Pour PASCo-01, la température de surfusion constitutionnelle est plus basse du fait de la présence de nombreux éléments mineurs comparé à PASCo-03. En comparant les températures de solidus issues de l'ATD et celles issues du chemin de solidification de Scheil, la différence de température est de  $\Delta T=526^\circ\text{C}$  pour PASCo-01 contre  $\Delta T=324^\circ\text{C}$  pour PASCo-03. Même si Thermo-Calc sous-estime les températures de solidus, il apparaît que PASCo-01 est caractérisé par un intervalle de température de solidification plus

large que celui de PASC0-03. Cet intervalle de température plus large induit une augmentation de la surfusion constitutionnelle de PASC0-01 ce qui favorise le passage d'une microstructure colonnaire vers équiaxe comparé à PASC0-03 [105, 161]. C'est la raison pour laquelle, même sans US, l'alliage PASC0-03 a tendance à avoir une microstructure plus grossière que l'alliage PASC0-01, comme cela a été montré dans le chapitre 3.

Afin de vérifier ces hypothèses, des élaborations complémentaires seraient nécessaires sous traitement US et avec plusieurs sonotrodes. Cela permettrait d'éviter le mode pulsé mais aussi de faire varier les puissances des US et donc le rapport  $R_P$ .

### 5.3.3 ) Observations microstructurales à la suite de traitements thermiques

Afin d'évaluer les évolutions microstructurales à la suite de traitements thermiques, l'alliage PASC0-01 ayant subi un traitement US a été traité thermiquement avec les mêmes températures et durées que dans le chapitre 3 (Tableau 3.14 et Figure 5.33).

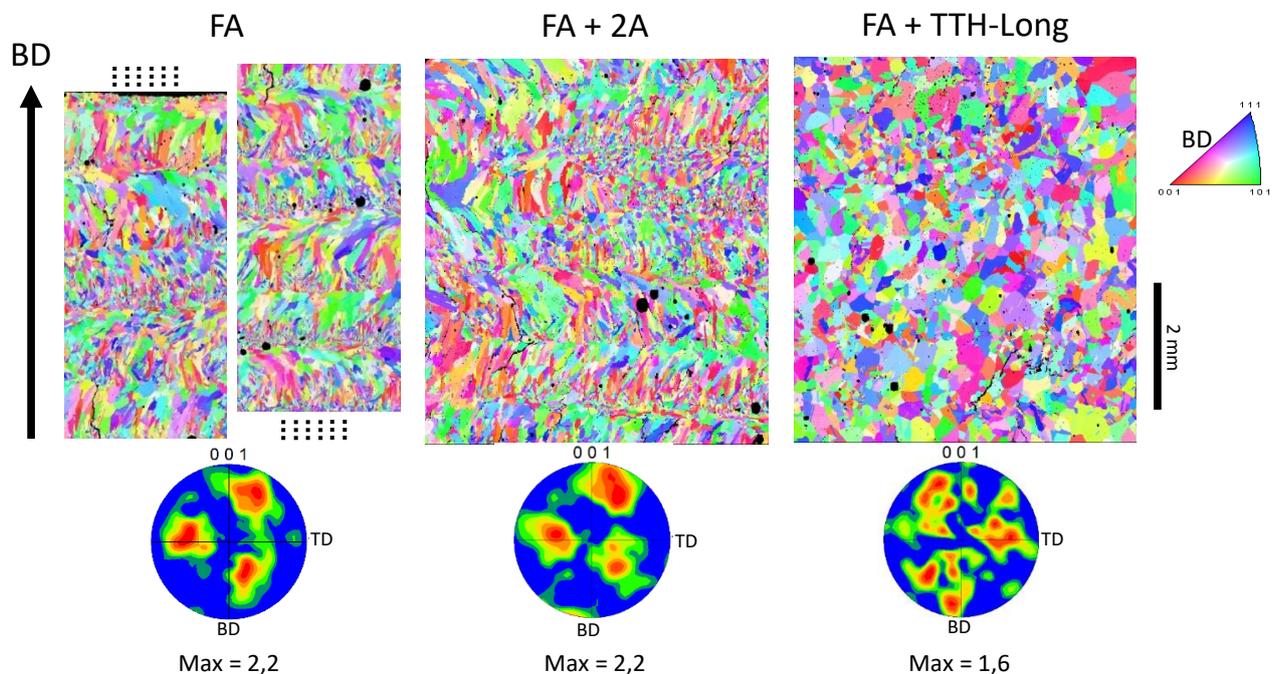


FIGURE 5.33 – Évolution de la microstructure de l'alliage PASC0-01 ayant subi un traitement ultrasonique *in situ* à la suite de différents traitements thermiques (Poly-Shape, paramétrie 219-US) (figures de pôles inverses suivant le sens de fabrication et figures de pôles, MEB-EBSD).

Comme ce qui a déjà été observé dans le chapitre 3, l'application d'un double revenu de vieillissement (FA+2A) ne permet pas de recristalliser la microstructure. La taille des grains et la texture n'évoluent pas et les ségrégations chimiques issues de la FA sont conservées, menant à l'apparition de gradients de précipités  $\gamma'$ . Comme dans le chapitre 3 paragraphe 3.3.1, l'application d'un TTH-long permet faire évoluer la structure granulaire des échantillons, les bandes de grains fins équiaxes coalescent et disparaissent tout comme les grains colonnaires entre les couches. La taille des grains s'homogénéise. Quant à la texture, celle-ci diminue en même temps que le réarrangement de la structure granulaire. Cela montre l'évolution et la recristallisation des grains colonnaires entre les bandes de grains fins vers des grains équiaxes.

L'application d'un traitement US ne modifie donc pas les conclusions des traitements thermiques du chapitre 3.

---

## Conclusion du chapitre 5

---

Dans ce chapitre, des **cartes de solidification** ont été construites dans le but de comprendre les **évolutions microstructurales** lors de la FA et leur lien avec le chemin thermique suivi par la matière au cours de l'élaboration des échantillons. Elles permettent de mettre en regard les vitesses de refroidissement, les vitesses de croissance des grains et les gradients thermiques lors de la solidification avec les microstructures en résultant. Ces cartes permettent en partie de traduire, à partir des microstructures, les effets thermiques sur la fissuration lors des modifications de stratégies.

**Plusieurs stratégies** ont été explorées afin de **limiter la fissuration** lors de l'élaboration des superalliages à base de cobalt par le procédé DED. Grâce au chapitre précédent, il a été mis en évidence que la fissuration est issue des contraintes thermiques mais également qu'elle est aussi affectée par la sensibilité de la microstructure à la fissuration, et notamment la sensibilité à la fissuration des joints de grains fortement désorientés (HAGB).

La première voie explorée vise à obtenir une microstructure proche d'un monocristal afin de **limiter le nombre de joints de grains sensibles à la fissuration** *via* de nouvelles **stratégies de lasage**. Des microstructures colonnaires très texturées avec peu de HAGB ont été fabriquées, diminuant fortement la fissuration. Dans ces microstructures, les **directions et les normes des gradients thermiques** ainsi que la **taille des bains de fusion** se sont révélées **importantes** pour **limiter l'apparition de défauts** dans les échantillons. Un élargissement du bain de fusion obtenu par une forte accumulation de chaleur permet de limiter les valeurs moyennes des gradients thermiques et d'orienter leur direction selon celle de fabrication. Ces différentes caractéristiques réunies permettent d'obtenir une **microstructure colonnaire** avec les **directions  $\langle 001 \rangle$**  des grains **orientées** selon la **direction de fabrication**. Cela mène à une forte densité d'interfaces orthogonales à l'axe de sollicitation des contraintes thermiques et permet ainsi de limiter fortement l'apparition de fissures dans les superalliages PASCo (Figure 5.34 (a)).

La seconde voie explorée vise à **accroître la densité de HAGB** tout en évitant une diminution de l'énergie volumique appliquée aux poudres qui pourrait mener à l'apparition de manque de fusion. Cela a été réalisé *via* l'application d'un **traitement ultrasonique *in situ***. Les grandeurs thermiques n'ont pas été affectées lors de ce traitement par ultrasons, au contraire de la densité de grains qui a été fortement augmentée. Cet accroissement de la densité de grains a permis de réduire la fissuration par le biais d'augmentation du nombre de HAGB menant à une **meilleure répartition des contraintes thermiques et des solutés** sur une plus **grande densité d'interfaces** (Figure 5.34 (b)).

Dans ce chapitre, des voies de réduction de la fissuration dans les superalliages PASCo ont été présentées en modifiant les stratégies de lasage ou par l'application d'un traitement ultrasonique à iso-composition chimique. Une autre voie, plus adaptable industriellement, pourrait être de modifier la composition chimique des alliages à iso-montage DED.

## Microstructure monitoring

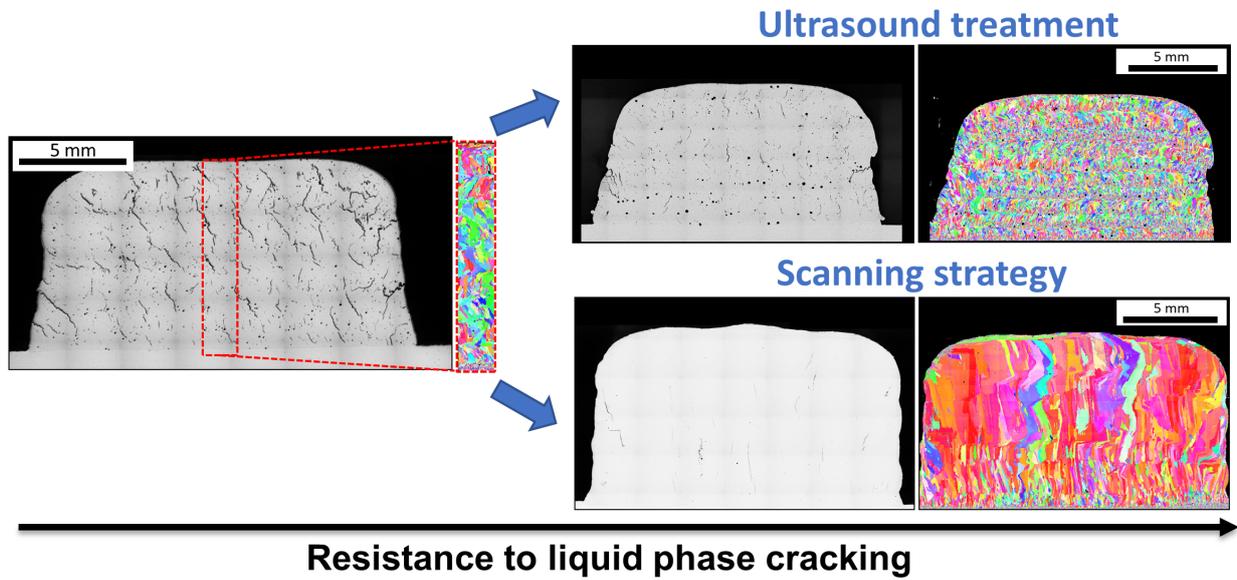


FIGURE 5.34 – Évolution de la résistance à la fissuration par le contrôle de la microstructure.

---

# MODIFICATIONS DES COMPOSITIONS CHIMIQUES

---

## Sommaire du chapitre

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>164</b>
<b>6.1 Sélection d'un alliage résistant à l'oxydation</b> . . . . .	<b>164</b>
6.1.1 Présentation des candidats . . . . .	164
6.1.2 Caractérisation de la précipitation . . . . .	165
6.1.3 Résistance à l'oxydation . . . . .	170
<b>6.2 Modification des teneurs en éléments mineurs</b> . . . . .	<b>173</b>
6.2.1 Choix des modifications . . . . .	173
6.2.2 Simulations thermodynamiques des nouvelles compositions . . . . .	175
6.2.3 Élaboration par DED . . . . .	178
6.2.4 Oxydation et caractérisations mécaniques . . . . .	186
<b>6.3 Couplage avec le contrôle des microstructures</b> . . . . .	<b>196</b>
6.3.1 Modification des stratégies de lasage . . . . .	196
6.3.2 Traitement ultrasonique <i>in-situ</i> . . . . .	199
<b>Conclusion du chapitre 6</b> . . . . .	<b>203</b>

---

## Introduction

---

---

Lors des chapitres précédents, la présence de ségrégations chimiques a été mise en lumière, et le rôle de ces ségrégations sur le mécanisme de fissuration a été identifié. La présence d'éléments mineurs ségrégués aux joints de grains et notamment aux HAGB accroît fortement la sensibilité de ces joints de grains à la fissuration. En effet, ces éléments mènent à une diminution locale de la température de solidification ou de liquation. De plus, la présence d'oxygène dans les faciès de fissures des échantillons bruts de FA, comme décrit dans le chapitre 4, montre une fragilisation des échantillons. Ces caractérisations permettent d'apporter des clés afin de réaliser des modifications chimiques ciblées ayant un effet significatif sur la résistance à la fissuration pendant l'élaboration tout en ayant un impact limité sur une éventuelle altération des propriétés mécaniques à chaud. En effet, un compromis doit être trouvé entre l'amélioration de la résistance des alliages à la fissuration par la réduction des éléments mineurs ou l'ajout d'éléments neutralisant l'oxygène, et les propriétés mécaniques à chaud qui peuvent être dégradées par ces modifications chimiques. Le but de ces modifications est de mettre au point des alliages spécifiques pour la FA. Dans un premier temps, la question de la résistance à l'oxydation sera traitée afin d'améliorer les alliages les plus sensibles. Suite à cela, des modifications chimiques sur les teneurs en éléments mineurs seront évaluées vis-à-vis de la résistance à la fissuration lors de l'élaboration DED. Enfin, l'élaboration de ces alliages modifiés sera couplée avec un contrôle de la microstructure brute de FA sur la base des résultats du chapitre 5.

### 6.1 ) Sélection d'un alliage résistant à l'oxydation

---

---

Au cours de l'élaboration par FA, l'alliage passe par l'état liquide et est susceptible d'être contaminé par l'air ambiant. En effet, le procédé DED ne se déroule pas, dans notre cas, sous atmosphère contrôlée. Des oxydes pouvant fragiliser le matériau ont été observés parmi les précipités interdendritiques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{HfO}_2$ ) ou même dans les faciès de fissures. Afin de neutraliser l'oxygène et la formation d'oxydes potentiellement néfastes, du chrome a été ajouté dans le superalliage PASC0-03 qui n'en contient pas. L'ajout de cet élément peut présenter des avantages comme une amélioration de la résistance à l'oxydation [13, 18] ou une réduction de la masse volumique. Cependant, en trop grande quantité, cet élément  $\gamma$ -gène peut mener à la déstabilisation de la phase durcissante et donc à la dégradation des propriétés mécaniques à chaud [13]. Un compromis doit donc être trouvé entre une bonne résistance à l'oxydation et la stabilité de la phase  $\gamma'$ .

Dans cette étude visant à sélectionner un nouvel alliage résistant à l'oxydation, les échantillons ont été élaborés par la voie coulée. Cette voie permet de sélectionner un alliage de façon rapide et *via* l'élaboration de faibles quantités de matière tout en évitant l'atomisation de poudres. Les échantillons étant traités thermiquement lors de l'étude, la méthode d'élaboration n'affecte pas la fraction et la morphologie de la précipitation durcissante. En effet, dans les chapitres précédents, il a été montré que la microstructure des alliages issus de FA est réinitialisée suite aux traitements thermiques.

#### 6.1.1 ) Présentation des candidats

---

Afin de protéger l'alliage PASC0-03, dépourvu de chrome, des effets de l'oxydation [112], différentes teneurs de cet élément ont été ajoutées à sa composition chimique (Table 6.1). Ces ajouts de chrome ont pour but d'augmenter la résistance à l'oxydation de PASC0-03 lors de son élaboration par FA et sa résistance à la fissuration, mais également à assurer une bonne résistance à l'oxydation lors de futures

applications, puisque les alliages PASCo sont destinés à être utilisés dans des environnements agressifs et à haute température. De plus, dans l'optique d'une diminution de la masse volumique des alliages, un dérivé de PASCo-03+12Cr a été élaboré en diminuant la teneur en tungstène.

Alliage (%at.)	Co	Ni	Al	W	Cr	C	B	Si
PASCo-03	base	30	10	7	0	0,11	0,06	0,46
PASCo-03+4Cr	base	30	10	7	4	0,11	0,06	0,46
PASCo-03+8Cr	base	30	10	7	8	0,11	0,06	0,46
PASCo-03+12Cr	base	30	10	7	12	0,11	0,06	0,46
PASCo-03+16Cr	base	30	10	7	16	0,11	0,06	0,46
PASCo-03+12Cr-2W	base	30	10	5	12	0,11	0,06	0,46

TABLE 6.1 – Compositions chimiques nominales en pourcentage atomique des alliages PASCo-03 avec différents ajouts de chrome.

L'ajout de chrome dans les compositions chimiques s'est fait par substitution du cobalt. De ce fait, la masse volumique des alliages décroît (Tableau 6.2). De même, la substitution partielle du tungstène par le chrome a également permis de diminuer la masse volumique de PASCo-03+12Cr-2W.

Alliage	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
PASCo-03	9,245 ± 0,001
PASCo-03+4Cr	9,225 ± 0,002
PASCo-03+8Cr	9,148 ± 0,002
PASCo-03+12Cr	9,091 ± 0,003
PASCo-03+16Cr	8,994 ± 0,005
PASCo-03+12Cr-2W	8,774 ± 0,003

TABLE 6.2 – Évolution de la masse volumique des alliages PASCo-03+Cr (pycnométrie hélium et pesée).

Afin d'étudier ces alliages, différents traitements thermiques leur ont été appliqués (Table 6.3). Ces traitements ont pour but de mener au durcissement structural maximal (TTH+2A) [112] et d'étudier la stabilité thermodynamique de la précipitation  $\gamma'$  à 850°C (TTH+A-50, TTH+A-150, TTH+A-300).

Référence	Traitement d'homogénéisation	Premier revenu	Second revenu
Brut de coulée	-	-	-
TTH+2A	1200°C/24H/EG	850°C/24h/EG	700°C/24h/EG
TTH+A-50	1200°C/24H/EG	850°C/50h/EG	-
TTH+A-150	1200°C/24H/EG	850°C/150h/EG	-
TTH+A-300	1200°C/24H/EG	850°C/288h/EG	-

TABLE 6.3 – Tableau récapitulatif des différents traitements thermiques appliqués aux échantillons bruts de coulée des échantillons des alliages PASCo-03+Cr.

### 6.1.2 ) Caractérisation de la précipitation

La première étape, dans la sélection de l'alliage présentant le meilleur compromis entre de bonnes propriétés mécaniques et une résistance à l'oxydation améliorée, est d'étudier la précipitation  $\gamma'$  suite aux traitements thermiques de vieillissement (Figure 6.1). Une précipitation  $\gamma'$  stable et une absence de phases fragiles sont des critères nécessaires à l'obtention d'une bonne résistance mécanique à chaud.

Dans ce paragraphe, la précipitation de phases est étudiée dans les alliages PASCo-03+Cr *via* des analyses MEB, de la diffraction des rayons X. Ces observations expérimentales sont ensuite confrontées à des simulations Thermo-Calc.

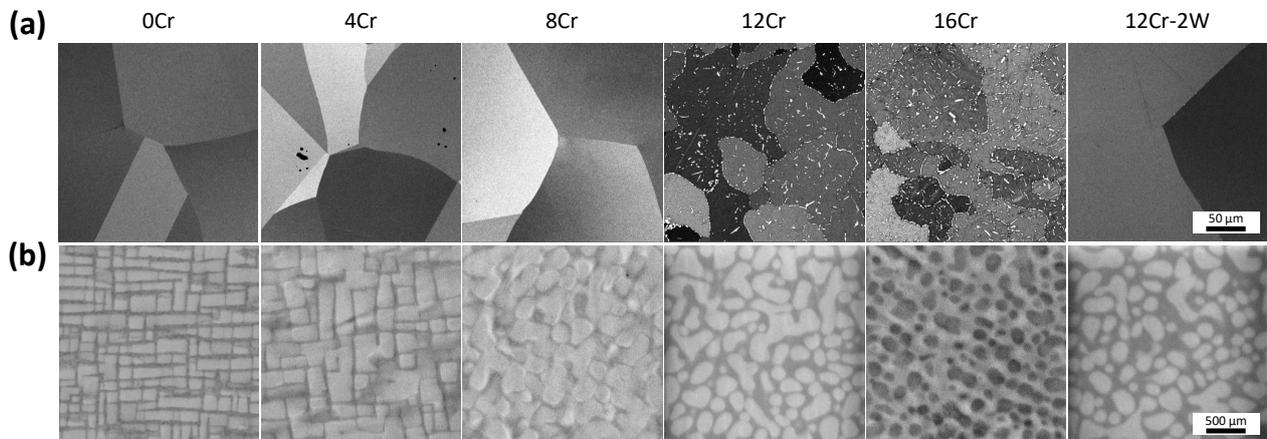


FIGURE 6.1 – Évolution (a) de la structure granulaire et (b) de la précipitation  $\gamma'$  dans les alliages PASCo-03+Cr après un traitement TTH+A-300 (MEB-BSE).

La Figure 6.1 (a) montre une caractérisation de la microstructure au MEB à un grossissement de 500. Pour les alliages ayant les plus fortes teneurs en chrome, on peut voir l'apparition de phases blanches (contraste BSE clair). Ces phases précipitées semblent freiner la croissance des grains puisque les six alliages PASCo-03+Cr ont été élaborés dans les mêmes conditions et que la taille de grains apparaît nettement réduite dans les alliages PASCo-03+12Cr et PASCo-03+16Cr. Pour les autres traitements thermiques du Tableau 6.3 et pour un même alliage, il est à noter que la structure granulaire ne varie pas et est identique à celle de la Figure 6.1 (a).

Afin d'identifier ces phases, des analyses EDS ont été couplées à des analyses DRX. Celles-ci ont permis d'identifier les structures cristallographiques et les compositions chimiques des phases (Figure 6.2). Il apparaît que l'ajout de chrome mène à une précipitation importante de la phase  $\mu$   $(Co, Ni)_7(W, Cr)_6$  dans les alliages PASCo-03+12Cr et PASCo-03+16Cr. Du fait de sa composition chimique enrichie en éléments ayant un numéro atomique élevé, cette phase apparaît en clair en contraste BSE. De plus, pour les fortes teneurs en chrome, la phase  $B2$   $(Co, Ni)Al$  précipite à son tour, mais dans des proportions inférieures à celle de la phase  $\mu$ . Cela est causé suite à un enrichissement en aluminium dans la matrice et une déstabilisation des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  induite par la présence de la phase  $\mu$ . La phase  $B2$  est présente en plus grande proportion dans PASCo-03+16Cr par rapport à PASCo-03+12Cr. La composition enrichie en aluminium induit un contraste BSE sombre pour cette phase  $B2$ . Dans les alliages PASCo, la présence de ces phases  $\mu$  et  $B2$  n'est pas désirée puisque, en plus d'être des phases fragiles, ce sont des phases riches en éléments durcissants, ce qui prive la matrice  $\gamma$  et la précipitation  $\gamma'$  de renforcement. Malgré sa teneur élevée en chrome, l'alliage PASCo-03+12Cr-2W ne présente pas de phases fragiles dans sa microstructure. En effet, la réduction de la teneur en tungstène dans sa composition a permis d'éviter la précipitation de la phase  $\mu$  et donc de la phase  $B2$ .

Avec l'ajout de chrome au détriment du cobalt, la phase  $\gamma'$   $(Co, Ni)_3(Al, W)$  évolue et s'enrichit en nickel et en aluminium (Figure 6.3 (a)). Le contraste BSE entre la matrice et la précipitation  $\gamma'$  s'inverse avec l'ajout de 16 %at. de chrome dans PASCo-03 (Figure 6.1 (b)). De plus, la précipitation évolue d'une forme cubique vers sphérique. Cela a déjà été observé dans la littérature, et cela est dû à une modification du désaccord paramétrique entre les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  [7, 16, 163]. En effet, l'évolution

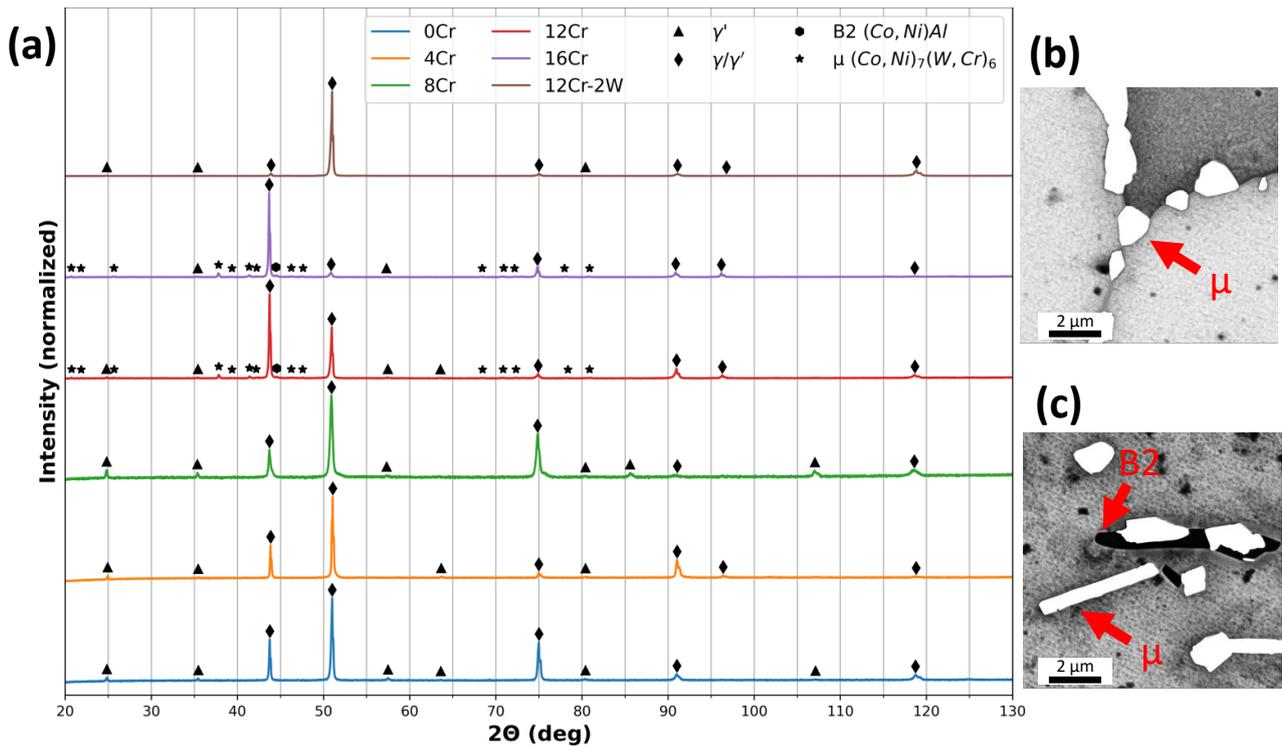


FIGURE 6.2 – (a) Diffractogramme des alliages PASC0-03+Cr (pour  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $130^\circ$ ). Phases  $\mu$  et B2 dans les alliages (b) PASC0-03+12Cr et (c) PASC0-03+16Cr après un traitement TTH+A-300 (MEB-BSE).

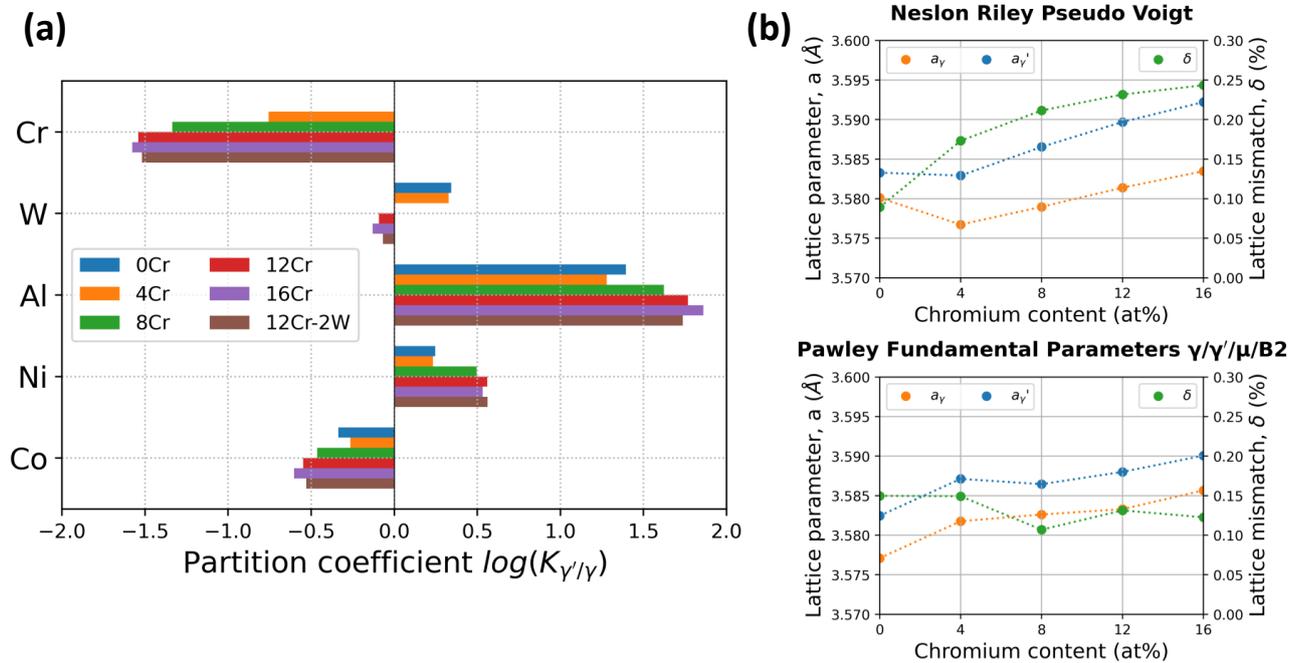


FIGURE 6.3 – (a) Évolution du coefficient de partage des éléments entre les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  dans les alliages PASC0-03+Cr prédit par Thermo-Calc (Property diagramm à  $700^\circ\text{C}$ ). (b) Évolution des paramètres de maille des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  ainsi que du désaccord paramétrique dans les alliages PASC0-03+Cr après un traitement TTH+2A (DRX).

du coefficient de partage modifie les distorsions du réseau cristallin. La précipitation  $\gamma'$  adopte une forme cuboïdale lorsque le désaccord s'éloigne de 0 et tend à adopter une forme sphérique lorsqu'il s'en

rapproche [164]. Avec l'ajout de chrome, le paramètre de maille des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  augmente (Figure 6.3 (b)). D'après les évolutions morphologiques des précipités, le désaccord devrait décroître, ce qui semble en opposition avec les résultats DRX (Figure 6.1). Cependant, la détermination du désaccord paramétrique par la technique DRX est la source d'incertitude puisque des évolutions différentes sont observées en fonction de la méthode de calcul. Le désaccord paramétrique semble croître avec l'ajout de chrome en utilisant la méthode de Nelson-Riley alors qu'il diminue avec les méthodes de Pawley (que cela soit en utilisant l'approche des paramètres fondamentaux sur l'intégralité des phases observées, cette même approche uniquement sur les pics des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  ou l'approche utilisant les fonctions de pseudo-Voigt). Il apparaît aussi que la caractérisation du désaccord paramétrique avec l'ajout de chrome est source de débat dans la littérature, puisque plusieurs études relèvent une augmentation du désaccord avec l'ajout de chrome [165] tandis que d'autres caractérisent l'inverse [166]. Afin de lever cette incertitude, une autre source d'émission de rayon X que la source cuivre (utilisée dans le cadre de ce travail) pourrait être utilisée (par exemple une source cobalt).

Avec la précipitation de phases indésirables, il est observé que l'ajout de chrome déstabilise la phase durcissante  $\gamma'$  dans les alliages PASCo. Afin d'évaluer la stabilité de celle-ci dans les alliages PASCo-03+Cr, la fraction volumique a été mesurée pour différents traitements thermiques et confrontée à des mesures de duretés (Figure 6.4).

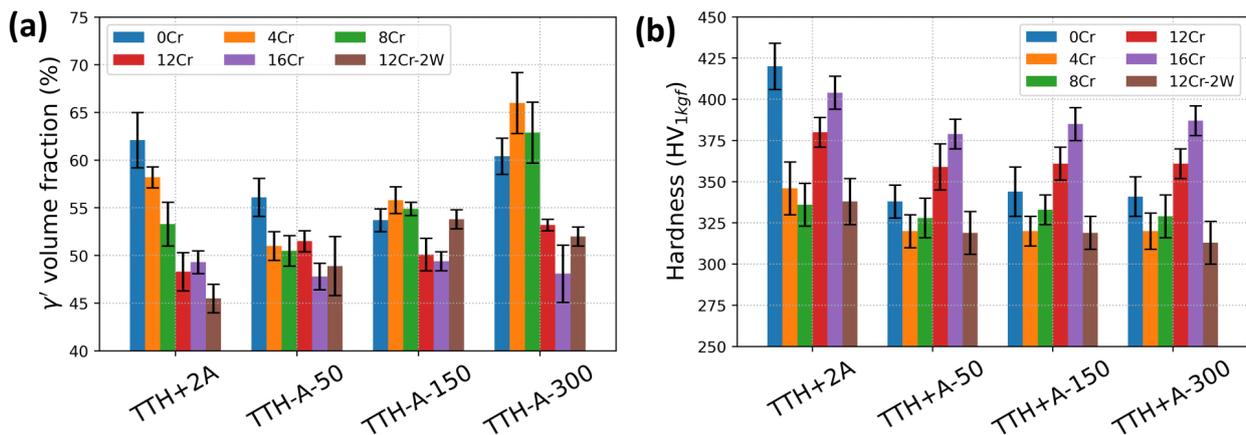


FIGURE 6.4 – Évolution (a) de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  et (b) de la dureté à 1 kgf dans les alliages PASCo-03+Cr en fonction des traitements thermiques.

De manière générale, la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  diminue avec l'ajout de chrome (Figure 6.4 (a)). Lorsque la microstructure est biphasée  $\gamma/\gamma'$  (PASCo-03, -03+4Cr, -03+8Cr et -03+12Cr-2W), il semble que l'augmentation de la durée de traitement à 850°C mène à une hausse de la fraction de phase  $\gamma'$ . Cependant, cette tendance n'est pas aussi marquée pour les alliages où des phases  $\mu$  et  $B2$  précipitent (PASCo-03+12Cr et -03+16Cr). Bien que la taille des précipités  $\gamma'$  n'ait pas été quantifiée précisément du fait des incertitudes dues à leur forme, leur taille semble croître avec la durée des traitements thermiques (Figure 6.5). A noter que les mêmes tendances que celles illustrées sur la Figure 6.5 pour les alliages PASCo-03 et -03+8Cr sont observées dans les autres alliages PASCo-03+Cr.

Ces évolutions microstructurales peuvent être reliées aux évolutions de dureté (Figure 6.4 (b)). Comme attendu, le TTH+2A mène au durcissement maximal pour PASCo-03 mais aussi pour tous les autres alliages PASCo-03+Cr [112]. Avec un seul palier de revenu à 850°C et pour un même alliage, la dureté n'évolue pas quel que soit l'alliage ou le temps du revenu. Ces traitements font coalescer et croître la précipitation  $\gamma'$ , élargissant les canaux de matrices et diminuant la dureté par rapport

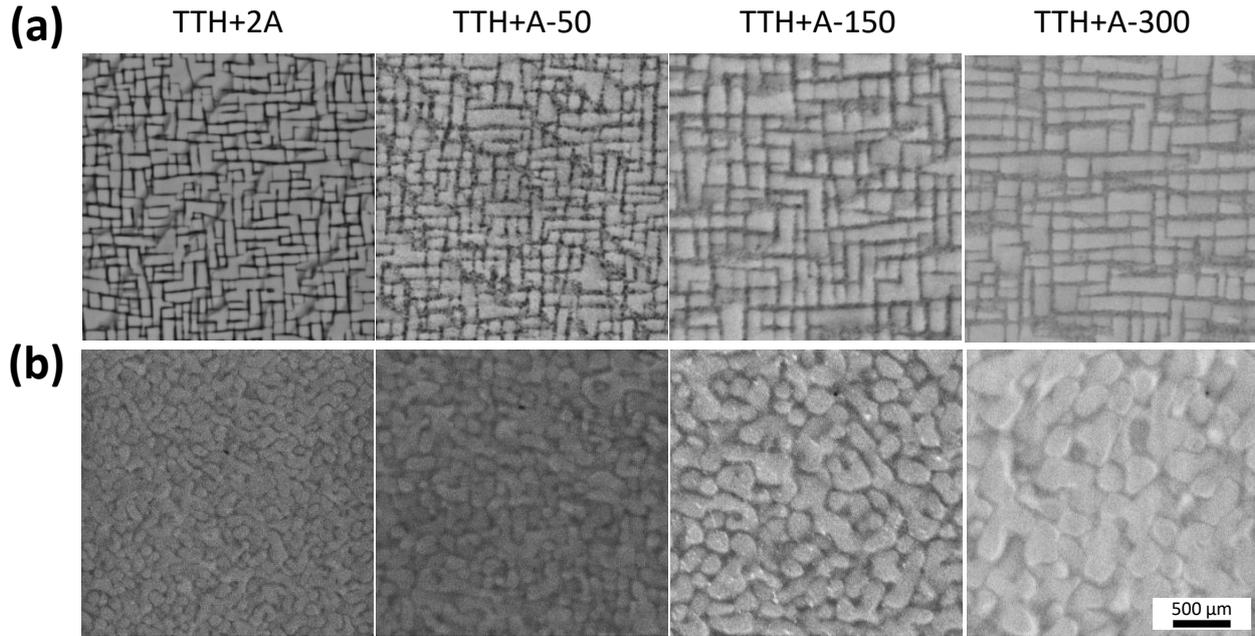


FIGURE 6.5 – Évolution de la précipitation  $\gamma'$  en fonction des traitements thermiques dans (a) PASC0-03 et (b) PASC0-03+8Cr (MEB-BSE).

au TTH+2A. On peut noter que la dureté diminue avec l'ajout de chrome lorsque la microstructure est biphasée  $\gamma/\gamma'$ . Cependant, pour les alliages ayant les teneurs en chrome les plus élevées, la dureté augmente. Cela est corrélé à l'apparition des phases  $\mu$  et  $B2$  : ces phases sont fragiles mais dures, ce qui provoque ces augmentations de dureté.

Afin de compléter les caractérisations et d'estimer l'effet du chrome sur les températures caractéristiques des alliages PASC0-03+Cr, des mesures d'ATD ont été menées (Tableau 6.4).

Alliage	Liquidus (°C)	Solidus (°C)	Solvus (°C)
PASC0-03	1480	1427	1042
PASC0-03+4Cr	1467	1409	1039
PASC0-03+8Cr	1452	1393	1022
PASC0-03+12Cr	1436	1378	997
PASC0-03+16Cr	1424	1362	976
PASC0-03+12Cr-2W	1446	1386	980

TABLE 6.4 – Évolution des températures de liquidus, solidus et solvus de la phase  $\gamma'$  pour les alliages PASC0-03+Cr (ATD).

Il apparaît que l'ajout de chrome fait décroître à la fois le liquidus, le solidus et le solvus de la phase  $\gamma'$ . Le chrome n'accroît pas l'intervalle de température de solidification des alliages : les températures sont uniquement translatées. Le solvus est abaissé, ce qui met à nouveau en évidence la déstabilisation de la phase  $\gamma'$  à haute température avec l'ajout de chrome.

Les mesures ATD ont aussi permis de déterminer le solvus de la phase  $\mu$  à environ 875°C dans les alliages PASC0-03+12Cr et PASC0-03+16Cr. La phase  $B2$  n'a pas été détectée par ces analyses car sa fraction volumique est trop faible.

Les caractérisations ont été mises en regard de simulations Thermo-Calc en ne sélectionnant que les phases observées expérimentalement (Figure 6.6). La position des différents domaines des phases est correcte, seules les frontières sont décalées. Par exemple, aucune phase  $\mu$  n'est observée dans PASC0-

03+8Cr. Les évolutions des phases sont correctement représentées puisqu'avec l'ajout de chrome, on assiste à la prédiction de la précipitation de la phase  $\mu$  puis  $B2$ . Dans le cas des alliages PASC0-03+Cr, les simulations Thermo-Calc sont donc relativement fiables.

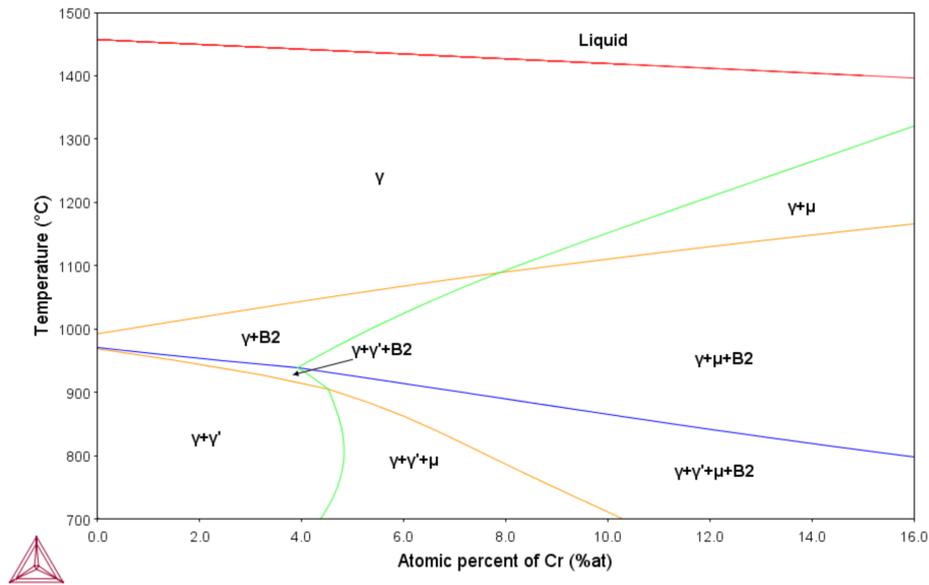


FIGURE 6.6 – Diagramme pseudo-binaire des alliages PASC0-03+Cr ( $W = 7 \text{ %at.}$ ) en fonction de la teneur en chrome (Thermo-Calc). Seules les phases LIQUID, DIS\_FCC\_A1, FCC\_L12, BCC\_B2 et MU\_PHASE ont été sélectionnées.

A la suite de ces caractérisations microstructurales, plusieurs alliages peuvent être éliminés dans le choix du meilleur compromis entre bonnes propriétés mécaniques et résistance améliorée à l'oxydation. En effet, la présence de phases  $\mu$  et  $B2$  est rédhibitoire : les alliages PASC0-03+12Cr et PASC0-03+16Cr n'ont donc pas les bonnes caractéristiques microstructurales pour être retenus. L'alliage PASC0-03+12Cr-2W présente la phase  $\gamma'$  la plus déstabilisée parmi les alliages restants, ainsi que les propriétés en dureté les plus médiocres. Le retrait de tungstène n'est donc pas profitable aux propriétés mécaniques malgré un allègement de l'alliage. Seuls les alliages PASC0-03, PASC0-03+4Cr et PASC0-03+8Cr sont conservés pour la suite de ce travail. Ces trois alliages sont biphasés  $\gamma/\gamma'$  et mènent aux meilleures caractéristiques microstructurales suite à l'ajout de chrome.

### 6.1.3 ) Résistance à l'oxydation

Afin de finaliser la sélection d'un alliage, la résistance à l'oxydation des alliages PASC0-03+Cr a été évaluée *via* des essais d'oxydation cycliques à l'air. Les échantillons ont subi un traitement d'homogénéisation à 1200°C pendant 24h suivi d'une trempe à l'eau glacée. Aucun revenu sub-solvus n'a été appliqué car la précipitation durcissante n'a que peu voire pas d'effet sur la résistance à l'oxydation d'échantillons de plusieurs centimètres cube. Des cycles d'une heure à haute température (800°C et 900°C) suivis d'un refroidissement jusqu'à température ambiante à l'aide d'un ventilateur ont été réalisés. Les échantillons, des parallélépipèdes rectangles de  $16 \times 7 \times 1,5 \text{ mm}^3$ , ont été pesés régulièrement afin de mesurer l'évolution de leur masse (Figure 6.7).

Les cycles d'oxydation révèlent, sans surprise, que l'ajout de chrome améliore grandement la résistance à l'oxydation des alliages PASC0, à 800°C comme à 900°C. Le passage d'une température d'oxydation de 800°C à 900°C mène à une dégradation plus rapide des échantillons. Les alliages PASC0-03, PASC0-03+12Cr, PASC0-0+16Cr et PASC0-03+12Cr-2W prennent de la masse plus rapidement à

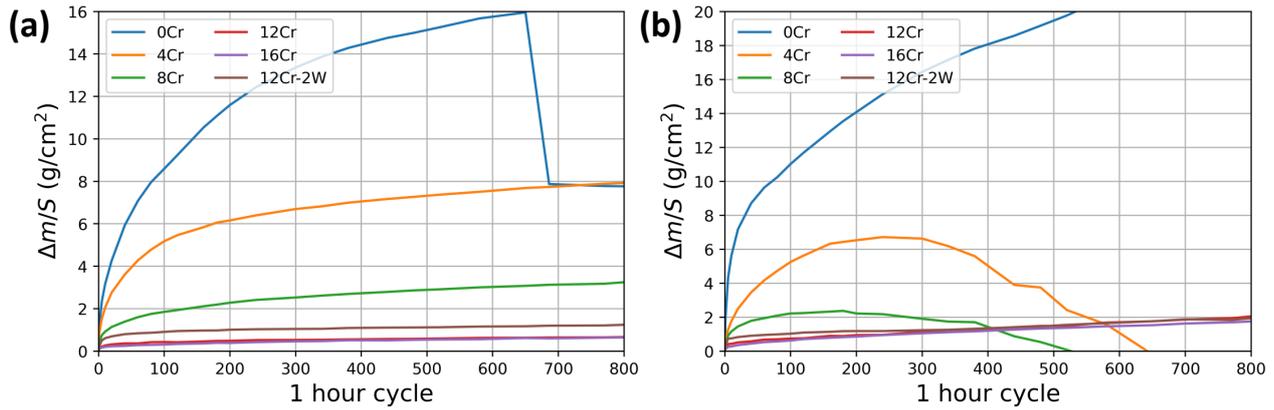


FIGURE 6.7 – Évolution de la prise de masse pour des cycles d'oxydation d'une heure (a) à 800°C et (b) à 900°C pour les alliages PASC0-03+Cr.

900°C qu'à 800°C, alors que pour les alliages PASC0-03+4Cr et PASC0-03+8Cr, leur prise de masse n'est pas plus rapide mais leurs couches d'oxyde s'effritent à partir de 170 cycles à 900°C, contrairement à 800°C où la couche maintient son adhérence jusqu'à 800 cycles au minimum. L'écaillage des oxydes est dû aux déformations thermiques lors de l'oxydation cyclique et aux différences de coefficient de dilatation entre les oxydes et les alliages. Ces différences de coefficient de dilatation thermique provoquent des contraintes de compression à l'interface oxyde/substrat, ce qui force les oxydes à plier vers l'extérieur [86]. Il peut être noté que les alliages PASC0-03+12Cr et PASC0-03+16Cr ont la même cinétique de prise de masse à 800°C comme à 900°C. A 900°C, cette cinétique se rapproche de celle de PASC0-03+12Cr-2W qui est plus rapide à 800°C.

Afin d'identifier les oxydes se formant sur les échantillons oxydés cycliquement, des analyses couplées en DRX et EDS au MEB ont été entreprises. Les analyses DRX de la couche surfacique des échantillons ont permis d'identifier les structures cristallographiques des oxydes externes (Figure 6.8 (a)). En effet, la profondeur de pénétration des rayons X dans les conditions opératoires mises en oeuvre est estimée à 15  $\mu\text{m}$ .

On remarque qu'au fur et à mesure de l'ajout de chrome et à partir de 8 %at., du corindon est détecté : cette phase peut être identifiée comme de la chromine et/ou de l'alumine. Les pics de cette phase sur le diffractogramme sont de plus en plus intenses avec l'ajout de chrome, signe de l'accroissement de leur présence dans les 15  $\mu\text{m}$  externes. De plus, à partir de 8 %at. de chrome, la matrice  $\gamma$  et la précipitation  $\gamma'$ , sont détectées, ce qui indique une réduction de l'épaisseur des couches d'oxydes riches en cobalt et en nickel ( $(Co, Ni)O$ ) et des couches de spinelles ( $(Co, Cr, Al, W)_3O_4$ ).

Les compositions chimiques des phases ont été estimées avec des analyses EDS dans la limite d'une poire d'interaction de 1  $\mu\text{m}^3$  (Figure 6.8 (b-d)). L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec l'ajout de chrome est clairement visible. A 800°C, elle passe de 152  $\mu\text{m}$  pour PASC0-03 à 9  $\mu\text{m}$  pour PASC0-03+16Cr. A 900°C, elle passe de 209  $\mu\text{m}$  pour PASC0-03 à 43  $\mu\text{m}$  pour PASC0-03+16Cr. La nature des oxydes évolue aussi à l'intérieur de la couche oxydée :

- Dans PASC0-03 (Figure 6.8 (b)), la couche d'oxyde 1 est d'environ 82  $\mu\text{m}$ , elle est composée principalement d'oxydes de cobalt et de nickel  $(Co, Ni)O$  et  $(Co, Ni)_3O_4$ , ainsi que de trous (qui apparaissent en noir en contraste BSE). Cela concorde avec les analyses DRX dans lesquelles seule cette couche est analysée du fait de son épaisseur. En dessous de cette couche, l'oxygène a réussi à diffuser puisque sont observés des oxydes mixtes riches en aluminium, cobalt, nickel et tungstène et des spinelles dans la zone 2. A cela s'ajoutent des oxydes de cobalt et de tungstène

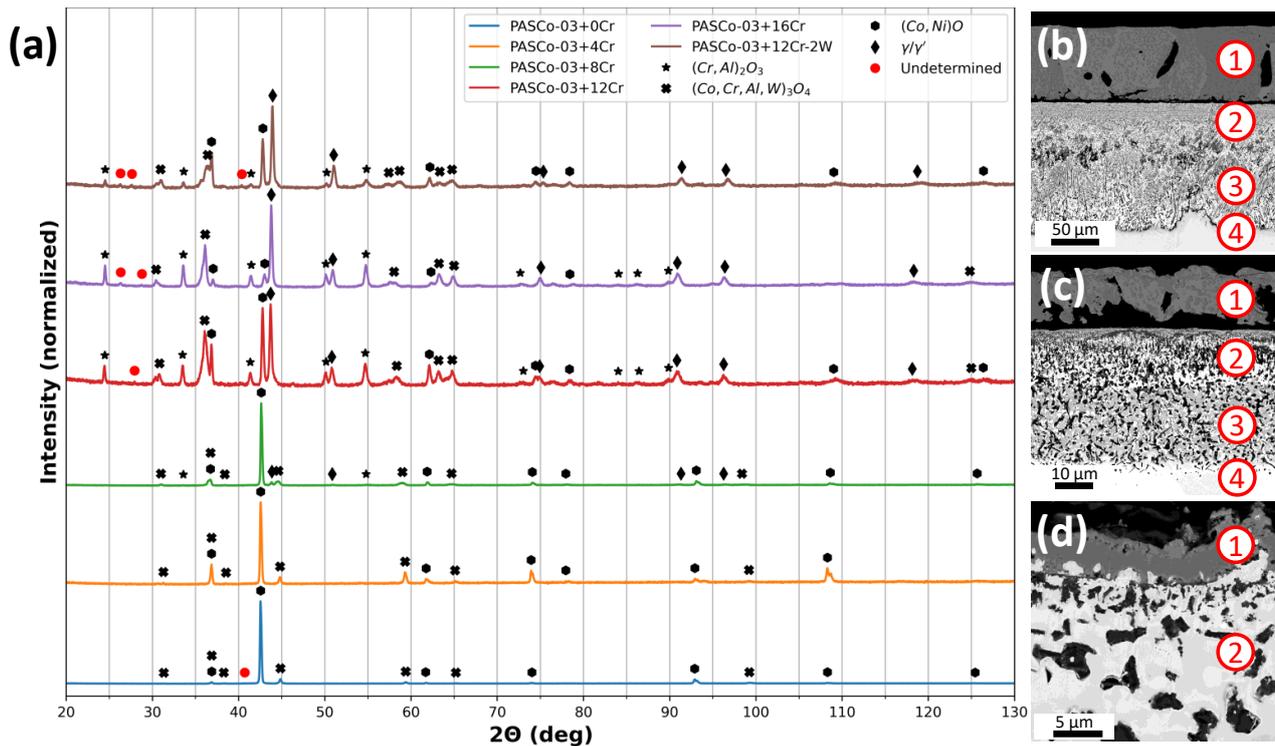


FIGURE 6.8 – (a) Diffractogramme de la couche d'oxyde des alliages PASC0-03+Cr au bout de 800 cycles à 900°C. couche d'oxyde après 800 cycles à 900°C de (b) PASC0-03, (c) PASC0-03+8Cr et (d) PASC0-03+16Cr. Les chiffres de 1 à 4 permettent de différencier les couches d'oxydes distinctes.

$CoWO_4$ , de l'alumine et de la phase  $\chi$  ( $Co_3W$ ). Cette phase précipite de la phase  $\gamma'$   $Co_3(Al, W)$  à cause de la déplétion en aluminium dans la zone 3. La zone 4 est la zone non oxydée biphasée  $\gamma/\gamma'$ .

- Dans PASC0-03+8Cr (Figure 6.8 (c)), la couche d'oxyde diminue en épaisseur (20  $\mu\text{m}$ ). Les mêmes zones que précédemment sont observées. La zone 1 est constituée d'oxydes de cobalt et de nickel. Des oxydes mixtes et des spinelles apparaissent dans la zone 2 puis de la chromine et de l'alumine dans la zone 3 avec des oxydes de tungstène ( $Co, Ni$ ) $WO_4$  et des nitrures d'aluminium  $AlN$ .
- Dans PASC0-03+16Cr (Figure 6.8 (d)), la couche d'oxyde est la plus fine. Il semble que la zone d'oxydes de cobalt et de nickel ait disparu ou soit très fine puisque la première zone est composée de corindon, soit de chromine puis d'alumine (de forme allongée de l'extérieur vers l'intérieur) en s'éloignant de l'interface externe. En dessous de cette zone, on ne retrouve plus d'oxydes mais subsistent des nitrures d'aluminium  $AlN$  en plus des phases  $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\mu$  et  $B2$ .

Avec l'ajout de chrome, la formation d'alumine et de chromine protectrices est accrue alors que la couche d'oxyde de cobalt/nickel est réduite. L'apparition de ces couches protectrices permet de rendre le matériau moins perméable à l'oxygène comparé à une couche d'oxyde formée uniquement d'oxydes de cobalt ou de nickel [18, 86, 126, 167]. La migration du cobalt et/ou du nickel est stoppée par la couche de chromine qui se forme avec l'ajout de chrome. Quant aux oxydes de chrome cobalt ( $(Co, Cr)_2O_4$ ), ils bloquent la migration du cobalt et du chrome. Selon Liang *et al.*, la couche d'oxyde de chrome devient continue à partir de 12 %at. de chrome [86]. Quant à l'alumine, son énergie de formation se réduit avec l'ajout de chrome [86], en effet une couche continue se forme à partir de 12 %at. alors que la teneur en aluminium n'a pas été modifiée. En dessous des couches d'oxydes, l'appauvrissement en aluminium mène à la précipitation de la phase  $\chi$ ,  $Co_3W$ , dans la matrice  $\gamma$  (Figure 6.9).

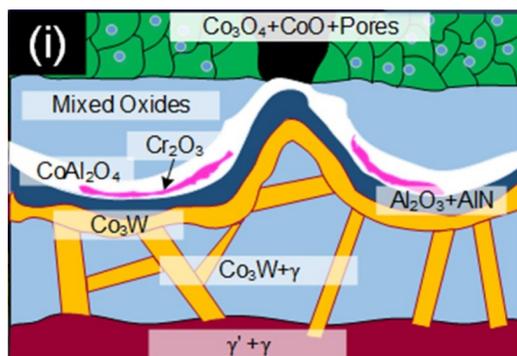


FIGURE 6.9 – Schéma de la couche d'oxyde se développant suite à une oxydation isotherme à 900°C dans un superalliage à base de cobalt Co-9Al-9W-4Cr [86].

La formation d'une couche continue d'alumine et de chromine est souhaitable afin d'améliorer significativement la résistance à l'oxydation des matériaux [18, 86, 167]. Cependant, de telles couches sont obtenues uniquement dans les alliages PASCo ayant plus de 12 %at. de chrome, alliages ne disposant pas d'une phase  $\gamma'$  suffisamment stable. Les résultats en oxydation indiquent que l'alliage présentant le meilleur **compromis** entre une **microstructure biphasée  $\gamma/\gamma'$** , de **bonnes propriétés mécaniques** et une **bonne résistance à l'oxydation** est l'alliage **PASCo-03+8Cr**. Cet alliage sera celui qui sera élaboré en FA sous la désignation de **PASCo-04**.

## 6.2 ) Modification des teneurs en éléments mineurs

Suite à l'identification du mécanisme de fissuration, il a été mis en évidence que les éléments mineurs (carbone, bore, zirconium, silicium, hafnium), bien qu'en faibles quantités dans les alliages PASCo, accroissent significativement leur sensibilité à la fissuration pendant l'élaboration par DED. Une des solutions visant à diminuer la sensibilité à la fissuration en phase liquide est donc de réduire la teneur de ces éléments dans l'alliage afin de limiter leur effet sur la stabilité du film liquide aux joints de grains, tout en prenant garde à conserver suffisamment d'éléments mineurs pour continuer à garantir de bonnes propriétés mécaniques à chaud.

### 6.2.1 ) Choix des modifications

Sur la base des résultats du chapitre 3, où l'identification du chemin de solidification des alliages lors de la FA a été réalisée, et ceux du chapitre 4, sur l'effet des éléments mineurs sur la sensibilité des alliages sur la fissuration en phase liquide, des modifications chimiques ont été apportées aux compositions des alliages PASCo :

- Le **carbone** permet d'ancrer les joints de grains en fluage *via* des carbures intergranulaires. Il accroît aussi la ductilité à chaud [34]. Cependant, le carbone peut également mener à l'amorçage de fissures *via* la précipitation de carbures MC pouvant subir une liquation [41] ou bloquer du film liquide, l'empêchant de combler les fissures naissantes [78]. De plus, la présence de carbures peut mener à des concentrations de contraintes à leur interface avec la matrice  $\gamma$  pouvant conduire à de la fissuration par chute de ductilité locale [47]. Afin de conserver du carbone dans les alliages tout en limitant la précipitation de carbures, la teneur en carbone a été divisée par deux dans le cas de l'observation de carbures dans la microstructure brute de FA (cas de l'alliage PASCo-01) et a été maintenue constante en l'absence de carbure (cas de l'alliage PASCo-03 mais aussi de l'alliage PASCo-04 découlant directement de PASCo-03).

- Le **bore** permet d'augmenter la tenue en fluage ainsi que la ductilité à chaud des alliages [15, 34, 81]. Cela est atteint avec des teneurs en bore permettant soit un maintien en solution solide aux joints de grains de cet élément, soit la précipitation discontinue/discrète de borures aux joints de grains. Cependant, cet élément abaisse les températures des dernières gouttes de liquide, ce qui accroît la sensibilité à la fissuration à chaud [31]. Afin de limiter la fissuration en phase liquide tout en maintenant du bore en solution solide dans les alliages, les teneurs en bore ont donc été diminuées de moitié dans les alliages.
- Le **zirconium** a pour avantage d'améliorer la tenue en fluage des alliages [15, 81] mais aussi de neutraliser le **soufre** présent aux joints de grains en formant des sulfures  $ZrS_2$  [20]. En effet, le soufre a un effet très néfaste sur la fissuration et les propriétés mécaniques des superalliages [20]. Toutefois, le zirconium a aussi tendance à augmenter la sensibilité des alliages à la fissuration en phase liquide [32]. Dans PASCo-01, le soufre précipite principalement avec le titane [133], l'effet du zirconium est limité et il a donc été décidé de le supprimer complètement dans l'alliage PASCo-01. Les alliages PASCo-03 ou PASCo-04 ne contiennent pas de titane pour jouer ce rôle de piège à soufre. Du zirconium a donc été ajouté en faible quantité pour limiter l'effet néfaste du soufre, et à une teneur similaire à celle de cet élément polluant (46 ppm at. de soufre dosé dans PASCo-03).
- Le **silicium** a pour effet de favoriser la recristallisation des alliages coulés et de contrôler leur taille de grains. De plus, il améliore la résistance à l'oxydation des alliages en favorisant l'adhérence et l'apparition de couches continues d'alumine et de chromine [20, 86]. Néanmoins, il peut mener à l'apparition de phases de Laves et accroît la sensibilité des alliages à la fissuration en phase liquide [1]. Afin de limiter son effet, l'intégralité du silicium a été supprimée dans les alliages PASCo.
- Le **hafnium** a pour effet de stabiliser la phase  $\gamma'$  et d'augmenter la résistance des alliages à haute température [19]. Cependant, il augmente la sensibilité à la fissuration à chaud [137] et peut également mener à la formation de phases sensibles à la liquation [20, 118]. Tout comme le silicium, l'intégralité du hafnium a été supprimée dans les alliages PASCo.

Ces différents choix ont mené à l'élaboration des nouveaux alliages modifiés (Table 6.5).

Alliage (%at.)	Co	Ni	Al	W	Ta	Ti	Cr	Hf	C	B	Zr	Si
PASCo-01	base	32	6	3	1,5	2,5	12	0,10	0,08	0,08	0,010	0,41
PASCo-01-mod	base	32	6	3	1,5	2,5	12	-	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>	-	-
PASCo-03	base	30	10	7	-	-	-	-	0,11	0,06	-	0,46
PASCo-03-mod	base	30	10	7	-	-	-	-	0,11	<b>0,03</b>	<b>0,003</b>	-
PASCo-04-mod	base	30	10	7	-	-	8	-	0,11	<b>0,03</b>	<b>0,003</b>	-

TABLE 6.5 – Compositions chimiques nominales en pourcentage atomique des alliages PASCo modifiés.

Pour tous les alliages du Tableau 6.5, deux atomisations ont été réalisées (excepté pour l'alliage PASCo-01 qui n'a pas été élaboré à nouveau). Lors des élaborations des alliages et avant l'utilisation de ceux-ci par la voie FA, il est nécessaire d'analyser la composition des poudres obtenues. De légères variations de compositions chimiques peuvent avoir lieu, pour un même alliage, entre deux lots issus d'atomisations différentes. Si les compositions chimiques mesurées sont proches, il est alors possible de mélanger les lots et d'utiliser l'ensemble de la poudre pour les élaborations par DED. Le Tableau 6.6 résume les compositions chimiques des poudres atomisées qui ont été dosées pour la granulométrie d'intérêt pour le DED (53 à 125  $\mu\text{m}$ ). Pour les alliages PASCo-03 et PASCo-03-mod, les compositions

des poudres issues des deux atomisations sont proches : celles-ci ont donc pu être mélangées. Le cas de l'alliage PASCo-01-mod est un peu différent puisque l'on peut noter des écarts aux compositions nominales, notamment pour le bore, le carbone et le silicium. Par exemple, on peut noter que la teneur en bore a été augmentée dans PASCo-01-mod par rapport à PASCo-01, ce qui va à l'encontre de ce qui était souhaité. De même, dans le cas de l'alliage PASCo-04, les deux poudres issues des atomisations se sont révélées être très différentes dans les teneurs en éléments mineurs, notamment pour le bore et le zirconium. Dans ce cas-là, il a été décidé de séparer les deux lots de poudre, ce qui a mené à l'obtention de deux nouvelles nuances, que nous avons appelées PASCo-04 et PASCo-04-mod, caractérisée par une teneur en éléments mineurs diminuée. Ces écarts lors de l'élaboration peuvent s'expliquer par la masse totale relativement faible qui a été atomisée pour obtenir ces alliages. En effet, pour de petites élaborations, il est difficile de peser et doser les teneurs faibles en éléments légers. Pour les éléments légers comme le carbone et le bore, de faibles écarts de masse entraînent des variations élevées en pourcentage atomique. Quant au silicium, son ajout n'est pas volontaire : une pollution est soupçonnée lors de l'utilisation de creusets au moment de l'élaboration et de l'atomisation des alliages. L'origine de ces différences entre les compositions visées et celles obtenues n'a pas encore été clairement identifiée. La source de ces erreurs ou des pollutions reste à être éclaircie.

Pour les éléments mineurs, les principales différences entre les alliages originaux et modifiés sont mises en gras et en rouge dans le Tableau 6.6.

Alliage (%at.)	Co	Ni	Al	W	Ta	Ti	Cr	Hf	C	B	Zr	Si
PASCo-01	base	31,5	6,2	2,9	1,5	2,5	12,0	<b>0,08</b>	<b>0,10</b>	<b>0,08</b>	<b>0,010</b>	0,40
PASCo-01-mod	base	30,5	6,0	2,9	1,4	2,4	11,5	<b>0,00</b>	<b>0,07</b>	<b>0,12</b>	<b>0,002</b>	0,31
PASCo-03	base	29,6	10,4	7,1	-	-	-	-	0,11	<b>0,07</b>	<b>0,001</b>	<b>0,44</b>
PASCo-03-mod	base	29,7	10,1	6,9	-	-	-	-	0,11	<b>0,04</b>	<b>0,002</b>	<b>0,03</b>
PASCo-04	base	30,0	10,0	7,0	-	-	7,7	-	0,11	<b>0,16</b>	<b>0,010</b>	0,04
PASCo-04-mod	base	29,6	10,5	7,0	-	-	7,2	-	0,11	<b>0,07</b>	<b>0,005</b>	0,05

TABLE 6.6 – Compositions chimiques dosées en pourcentage atomique des alliages PASCo modifiés.

Le soufre a aussi été dosé dans les alliages. Sa teneur est équivalente dans tous les alliages du Tableau 6.6 et vaut 0,001 %at..

### 6.2.2 ) Simulations thermodynamiques des nouvelles compositions

Les nouvelles compositions chimiques ont des teneurs modifiées en éléments mineurs, ce qui devrait modifier l'intensité des gradients chimiques et leur effet sur les températures de fin de solidification en FA. Des simulations Thermo-Calc ont été réalisées afin d'appréhender les potentielles ségrégations chimiques, notamment en éléments mineurs ainsi que l'évolution des températures caractéristiques et les phases précipitant. Ces simulations ont été conduites sur les compositions dosées des alliages (Tableau 6.6). L'option *Property Diagramm* a permis de calculer les équilibres thermodynamiques pour un intervalle de température entre 800°C et 1600°C. L'option *Scheil solidification path* a quant à elle permis d'estimer les températures de changement de phases et les ségrégations lors de la solidification <sup>1</sup>. Afin de ne pas alourdir les calculs et de se focaliser sur les éléments mineurs aux teneurs contrôlées, l'oxygène, l'azote ou le soufre n'ont pas été ajoutés aux compositions chimiques pour les simulations thermodynamiques.

1. Par abus de langage et pour les simulations utilisant cette option, le solidus est défini comme étant la température pour laquelle le système atteint 99% de fraction de solide.

### 6.2.2.1 ) PASCo-01 et PASCo-01-mod

Les modifications chimiques réalisées sur PASCo-01 s'avèrent mener à une solidification complète de l'alliage à plus haute température et sur une gamme réduite de température, que cela soit à l'équilibre ou sur la simulation de la solidification (Figure 6.10 (a, b)). D'après ces simulations, le solidus est plus affecté par les modifications chimiques que le liquidus. Comme montré dans les Chapitres 3 et 4, les éléments mineurs affectent les températures de solidification. En effet, au fur et à mesure de la solidification, le liquide s'enrichit en éléments mineurs. Plus la teneur en éléments mineurs est forte en fin de solidification dans le liquide, plus le solidus s'en trouve affecté. Dans les alliages PASCo-01 et PASCo-01-mod, le dernier liquide est fortement enrichi en silicium, hafnium et zirconium (Figure 6.10 (c)). Réduire ces éléments dans PASCo-01-mod permet donc d'augmenter en partie la température de solidus de l'alliage. Concernant le carbone et le bore, ces éléments ségrègent aussi fortement dans le liquide au cours de la solidification jusqu'à atteindre leur limite de solubilité et mener à la précipitation de carbures ou de borures d'après Thermo-Calc (Figure 6.10 (b, c)). Bien que ces phases soient issues d'un équilibre local lors de la solidification, elles restent stables thermodynamiquement dans l'alliage (Figure 6.10 (a)) et peuvent subsister après traitement thermique. Néanmoins, leurs fractions volumiques sont affectées lors du passage de PASCo-01 à PASCo-01-mod et sont corrélées aux évolutions des teneurs en bore ou en carbone : la fraction volumique de borures augmente dans PASCo-01-mod, contrairement à celle des carbures. Toutefois, l'alliage PASCo-01-mod reste fortement enrichi en bore dans ses dernières gouttes de liquide à cause d'une teneur plus élevée que dans PASCo-01. Cet enrichissement affecte le solidus : sa température aurait pu être encore plus élevée si la teneur en bore avait effectivement été diminuée, comme cela était initialement souhaité. Néanmoins, l'enrichissement en bore dans le dernier liquide diminue certes le solidus, mais cet effet est contrebalancé par la réduction des teneurs en carbone, hafnium, zirconium et silicium, dans PASCo-01-mod comparé à PASCo-01 (Figure 6.10 (a, b)).

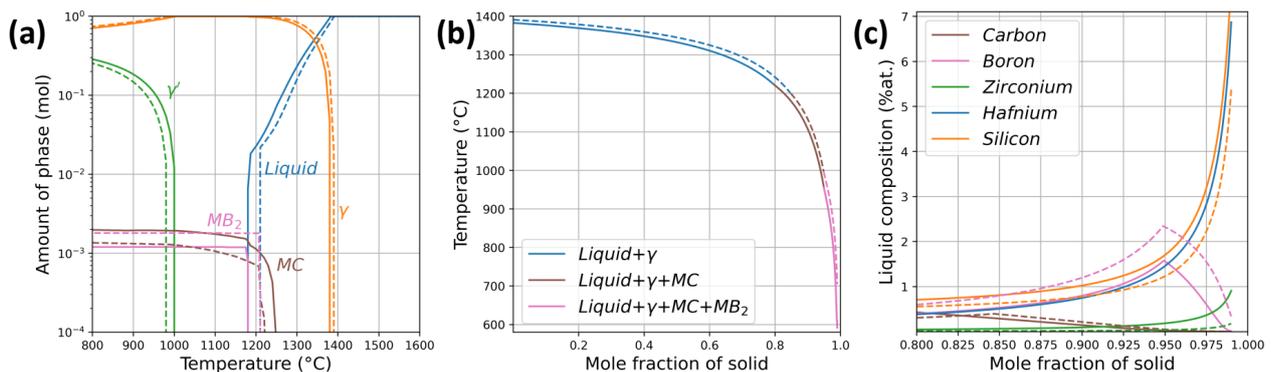


FIGURE 6.10 – Évolution des températures et des phases lors de la solidification et du refroidissement des alliages PASCo-01 (traits continus) et PASCo-01-mod (traits pointillés) : (a) évolution des phases présentes à l'équilibre en fonction de la température, (b) évolution de la fraction de solide et des phases présentes en fonction de la température et (c) évolution des compositions chimiques élémentaires des éléments mineurs dans le liquide au cours de la solidification (Thermo-Calc).

### 6.2.2.2 ) PASCo-03 et PASCo-03-mod

Les modifications des éléments mineurs sont plus faciles à interpréter sur PASCo-03 et PASCo-03-mod puisque toutes les teneurs en éléments mineurs sont réduites. A nouveau, ces modifications ont pour effet de réduire l'intervalle de température de solidification avec comme principal effet d'augmenter

la température du solidus. En effet, à l'équilibre (Figure 6.11 (a)) et pour une même température, la fraction de liquide est toujours plus faible suite aux modifications chimiques (trait pointillé bleu). Quant au chemin de solidification de Scheil (Figure 6.11 (b)), quelle que soit la température, l'alliage modifié (trait pointillé) présente toujours une fraction solide plus élevée que l'alliage initial (trait continu). On peut remarquer que le liquide ne disparaît jamais totalement à l'équilibre. Dans PASCo-01, le solidus coïncidait avec l'apparition de borures qui sont inexistantes dans PASCo-03 et -03-mod, du fait de leur teneur réduite en bore. Pour cette raison, on retrouve un fort enrichissement du bore dans le dernier liquide de PASCo-03 et un enrichissement important, bien que réduit, dans PASCo-03-mod (Figure 6.11 (c)). De même, le zirconium et le silicium enrichissent les dernières gouttes de liquide. La réduction de ces ségrégations de PASCo-03 vers PASCo-03-mod est la principale cause d'augmentation de la température de solidus. Quant au carbone, bien que les teneurs soient identiques dans les deux alliages, la réduction des autres éléments mineurs dans PASCo-03-mod permet de retarder la formation de carbures.

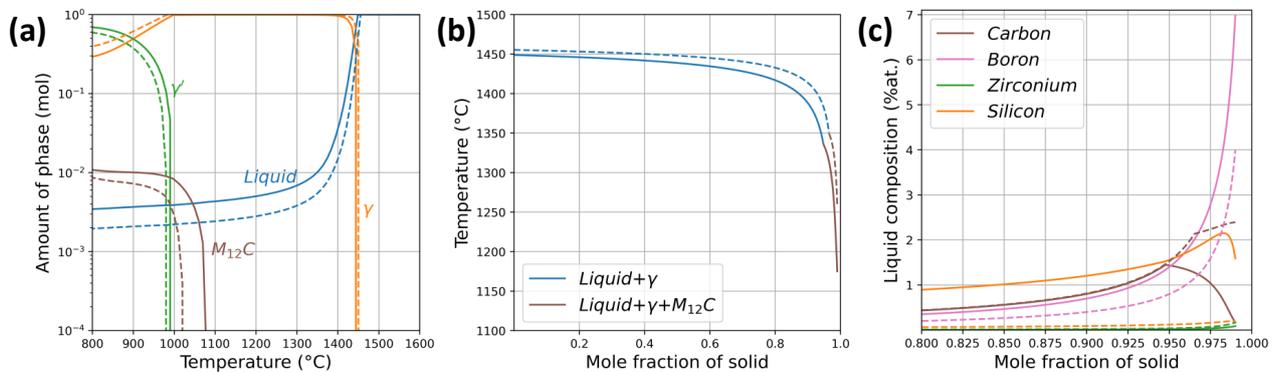


FIGURE 6.11 – Évolution des températures et des phases lors de la solidification et du refroidissement des alliages PASCo-03 (traits continus) et PASCo-03-mod (traits pointillés) : (a) évolution des phases présentes à l'équilibre en fonction de la température, (b) évolution de la fraction de solide et des phases présentes en fonction de la température et (c) évolution des compositions chimiques élémentaires des éléments mineurs dans le liquide au cours de la solidification (Thermo-Calc).

### 6.2.2.3 ) PASCo-04 et PASCo-04-mod

Les modifications chimiques entre PASCo-04 et PASCo-04-mod se focalisent sur le bore et le zirconium, dont les teneurs sont divisées par deux. Les simulations confirment les tendances déjà observées sur les quatre alliages précédents, à savoir un resserrement de l'intervalle de solidification et une augmentation de la température de solidus (Figure 6.12 (a, b)). Bien que des borures soient prédits à l'équilibre thermodynamique (Figure 6.12 (a)), ils ne sont prédits que pour PASCo-04 lors de la simulation de Scheil (Figure 6.12 (b)). Cela est justifié par les fortes ségrégations en bore dans le liquide (trait rose continu sur la Figure 6.12 (c)) avec une rupture de pente indiquant la précipitation des borures. Dans PASCo-04-mod, la teneur en bore reste très élevée à haute fraction de solide mais demeure toujours inférieure à PASCo-04. Cela a pour effet de ne pas mener à la précipitation de borures dans PASCo-04-mod pour la simulation de Scheil. Quant au zirconium, il enrichit le liquide au fur et à mesure de la solidification dans les deux alliages proportionnellement à sa teneur initiale. Le carbone, dont la teneur n'a pas été modifiée, a un comportement similaire entre les deux alliages que cela soit vis-à-vis de sa répartition dans le liquide lors de la solidification ou vis-à-vis de la précipitation des carbures.

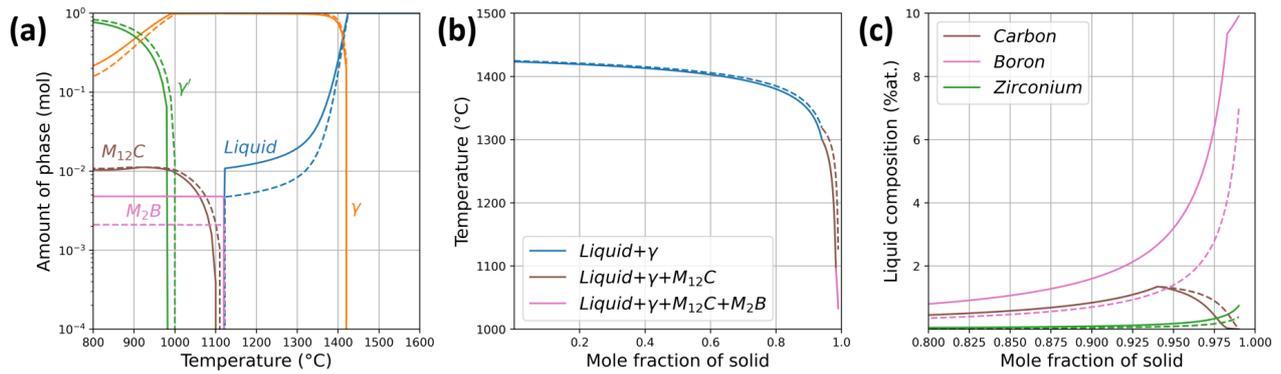


FIGURE 6.12 – Évolution des températures et des phases lors de la solidification et du refroidissement des alliages PASCo-04 (traits continus) et PASCo-04-mod (traits pointillés) : (a) évolution des phases présentes à l'équilibre en fonction de la température, (b) évolution de la fraction de solide et des phases présentes en fonction de la température et (c) évolution des compositions chimiques élémentaires des éléments mineurs dans le liquide au cours de la solidification (Thermo-Calc).

Les simulations permettent de confirmer l'effet initialement recherché par les modifications en éléments mineurs. La **réduction** des **teneurs en éléments mineurs** permet de **réduire** leur **ségrégation** dans les **dernières gouttes de liquide**. Cela donne lieu à une **réduction** de l'**intervalle de solidification** et une **augmentation** de la **température de solidus**. De plus, les modifications chimiques permettent aussi de modifier l'**apparition de phases sensibles** à la **liquation** ou pouvant bloquer le film liquide lors de la solidification. Bien que les résultats des simulations Thermo-Calc doivent être nuancés et validés par des observations expérimentales, ces modifications semblent permettre de réduire la sensibilité des alliages à la fissuration en phase liquide lors du DED.

### 6.2.3 ) Élaboration par DED

Afin de confirmer les résultats des simulations Thermo-Calc et d'évaluer la pertinence des modifications chimiques, les différents alliages modifiés ont été élaborés par DED. Dans cette partie, les alliages PASCo-01-mod, PASCo-03, PASCo-03-mod et PASCo-04-mod ont été élaborés sur la même machine chez AddUP. Seul l'alliage PASCo-01 est issu de BU de chez Poly-Shape à cause d'un manque de poudres. Cependant, sur PASCo-03, il a été observé dans le chapitre 3 que les élaborations de chez AddUp provoquent plus de fissures que chez Poly-Shape. On peut donc supposer que des BU de PASCo-01 élaborés chez AddUp seraient autant, voire plus fissurés que ceux réalisés chez Poly-Shape. On peut alors légitimement comparer les évolutions de la résistance à la fissuration des BU de PASCo-01-mod d'AddUp avec les BU de PASCo-01 de chez Poly-Shape sans les amplifier.

#### 6.2.3.1 ) Observations microstructurales

Sur la Figure 6.13, sont présentés les BU obtenus avec les paramètres 219 de Poly-Shape pour PASCo-01 et 219 d'AddUp pour PASCo-01-mod<sup>2</sup>. Le passage de PASCo-01 vers PASCo-01-mod a permis de grandement **réduire** la **fissuration** des BU obtenus : le taux de fissuration et la longueur totale des fissures sont divisés au minimum un facteur 15 grâce aux **modifications d'éléments mineurs**.

2. Une seule paramétrie est présentée en optique car un changement de machine d'élaboration a été réalisé entre les deux alliages, ce qui ne permet pas d'avoir une même base de comparaison. Néanmoins, il est important de signaler que le BU présenté pour PASCo-01 (Figure 6.13 (a)) n'est pas le plus fissuré des élaborations issues de chez Poly-Shape, au contraire du BU présenté pour PASCo-01-mod (Figure 6.13 (b)).

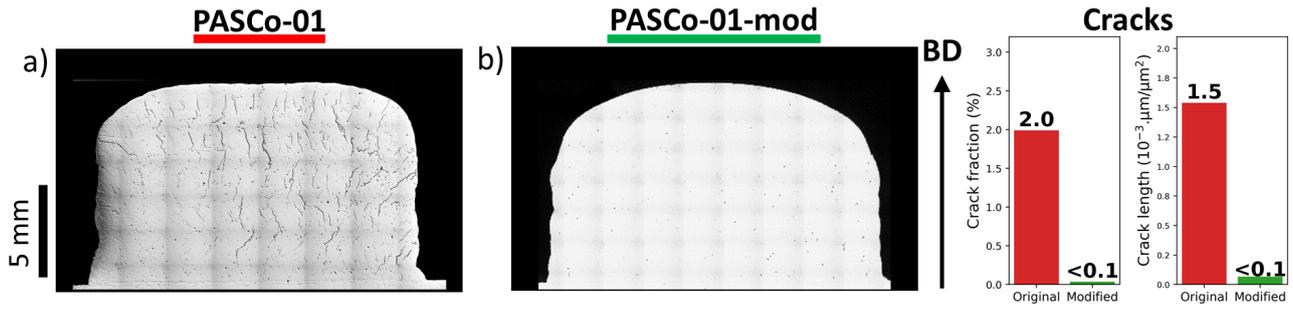


FIGURE 6.13 – Évolution de la quantité de défauts en fonction des modifications chimiques pour les paramètres les plus fissurants : (a) PASC0-01 paramétrie 219 Poly-Shape et (b) PASC0-01-mod paramétrie 219 AddUp (optique sans attaque).

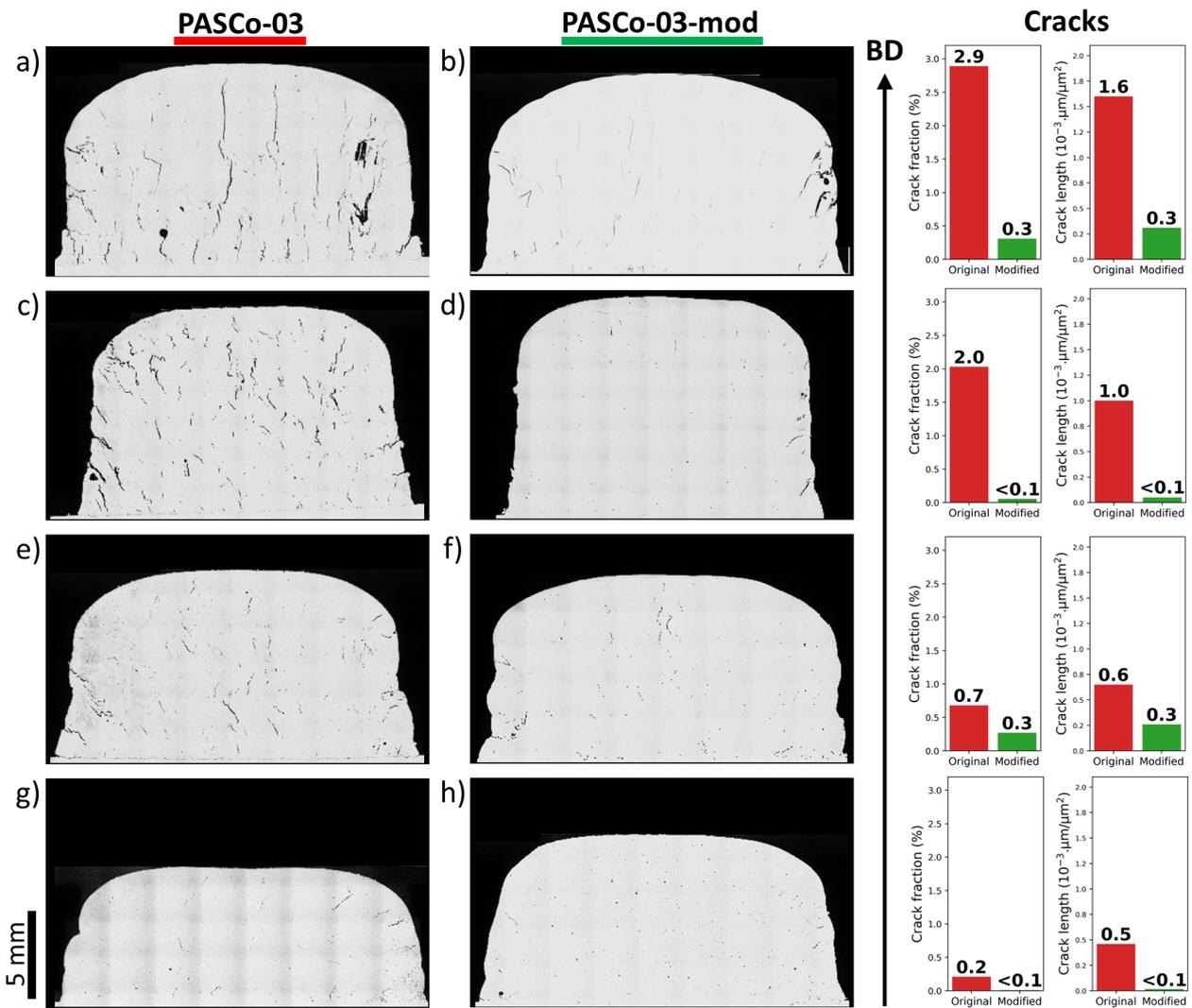


FIGURE 6.14 – Évolution de la quantité de défauts en fonction des modifications chimiques de PASC0-03 et PASC0-03-mod pour les paramètres d'AddUp : (a, b) paramétrie 219, (c, d) paramétrie 208, (e, f) paramétrie 231 et (g, h) paramétrie 228 (optique sans attaque).

Pour les alliages PASCo-03 et PASCo-03-mod, la même machine DED a été utilisée. Plusieurs paramètres<sup>3</sup> peuvent être comparées uniquement au regard des modifications chimiques (Figure 6.14). Pour l'intégralité des jeux de paramètres testés, l'alliage modifié s'avère plus résistant à la fissuration que celui initial. En fonction des jeux de paramètres utilisés, on peut aussi remarquer une évolution de sensibilité des alliages à la fissuration ainsi que de la morphologie des fissures. Dans PASCo-03, les fissures sont longues et droites avec la paramétrie 219 (Figure 6.14 (a)). Elles diminuent ensuite en taille et deviennent plus tortueuses avec les paramètres moins énergétiques (Figure 6.14 (c) puis (e) puis (g)). Dans le cas de PASCo-03-mod, les fissures sont principalement proches des bords et peu nombreuses au cœur des échantillons.

Les alliages PASCo-04 et PASCo-04-mod, comme les alliages PASCo-03, ont été élaborés uniquement sur la machine DED d'AddUp. Ces alliages contenant du chrome suivent la même tendance que les alliages précédents. L'alliage modifié apparaît largement moins fissuré que l'alliage initial (Figure 6.15). On peut de plus noter qu'à iso-paramétrie (228), les alliages PASCo-04 et -04-mod sont plus fissurés que les alliages PASCo-03 et -03-mod. Ils semblent donc plus sensibles à la fissuration que leurs homologues sans chrome.

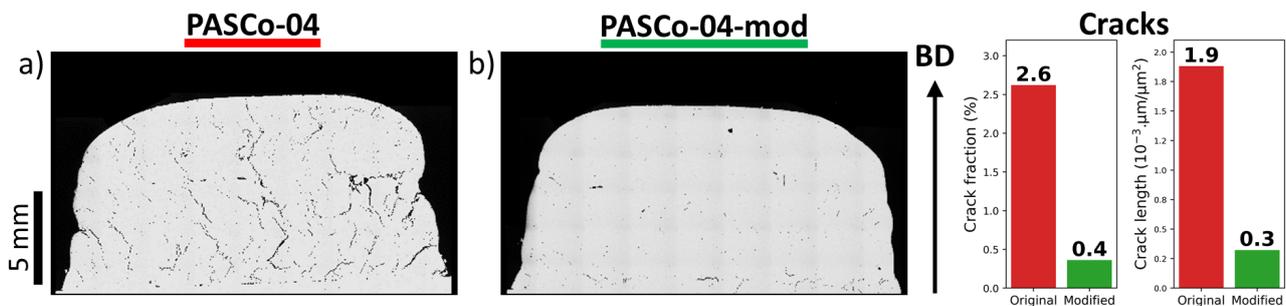


FIGURE 6.15 – Évolution de la quantité de défauts en fonction des modifications chimiques de (a) PASCo-04 et (b) PASCo-04-mod pour la paramétrie 228 d'AddUp (optique sans attaque).

A noter que la porosité a aussi été caractérisée dans les différents BU des différents alliages. Celle-ci est toujours inférieure à 0,34 % surfacique pour les alliages PASCo-03 et inférieure à 0,74 % surfacique pour les alliages PASCo-04. La fraction de pores semble principalement corrélée au jeu de paramètres utilisé, comme vu dans le chapitre 3, plutôt qu'aux compositions chimiques.

Pour comprendre l'évolution de la sensibilité à la fissuration en fonction des jeux de paramètres et des alliages, des analyses EBSD ont permis de révéler la microstructure brute de FA de chacun des BU. La figure 6.16 montre les résultats obtenus sur les alliages PASCo-03 et PASCo-03-mod où différents jeux de paramètres ont été testés sur la même machine DED.

Les figures de pôles inverses et directes correspondant à chaque jeu de paramètres et pour chaque alliage montrent que différents types de microstructures ont été obtenus. Cependant, à iso-paramétrie, l'alliage modifié et l'alliage initial présentent le même type de microstructure. Le jeu 219 mène à une microstructure hautement colonnaire et texturée le long des directions  $\langle 001 \rangle$  et de la direction de construction (BD ou RD) (Figure 6.16 (a, b)). La microstructure évolue ensuite avec les jeux 208 et 231 : les grains diminuent en taille et en largeur, et la texture devient dominante le long de la

3. On peut noter que les BU n'ont pas tous les mêmes hauteurs en fonction de la paramétrie utilisée. Cela est causé par la programmation du chemin de la buse de dépôt lors de l'élaboration DED. En effet, la hauteur des couches varie en fonction de la paramétrie. Celle-ci a été déterminée *via* un calcul effectué sur les dimensions des mono-cordons. Le nombre de couches a donc été ajusté en fonction de la paramétrie. Au vue des hauteurs différentes, il s'avère que les calculs des hauteurs de couche peuvent s'éloigner de la réalité pour certaine paramétrie comme la 228.

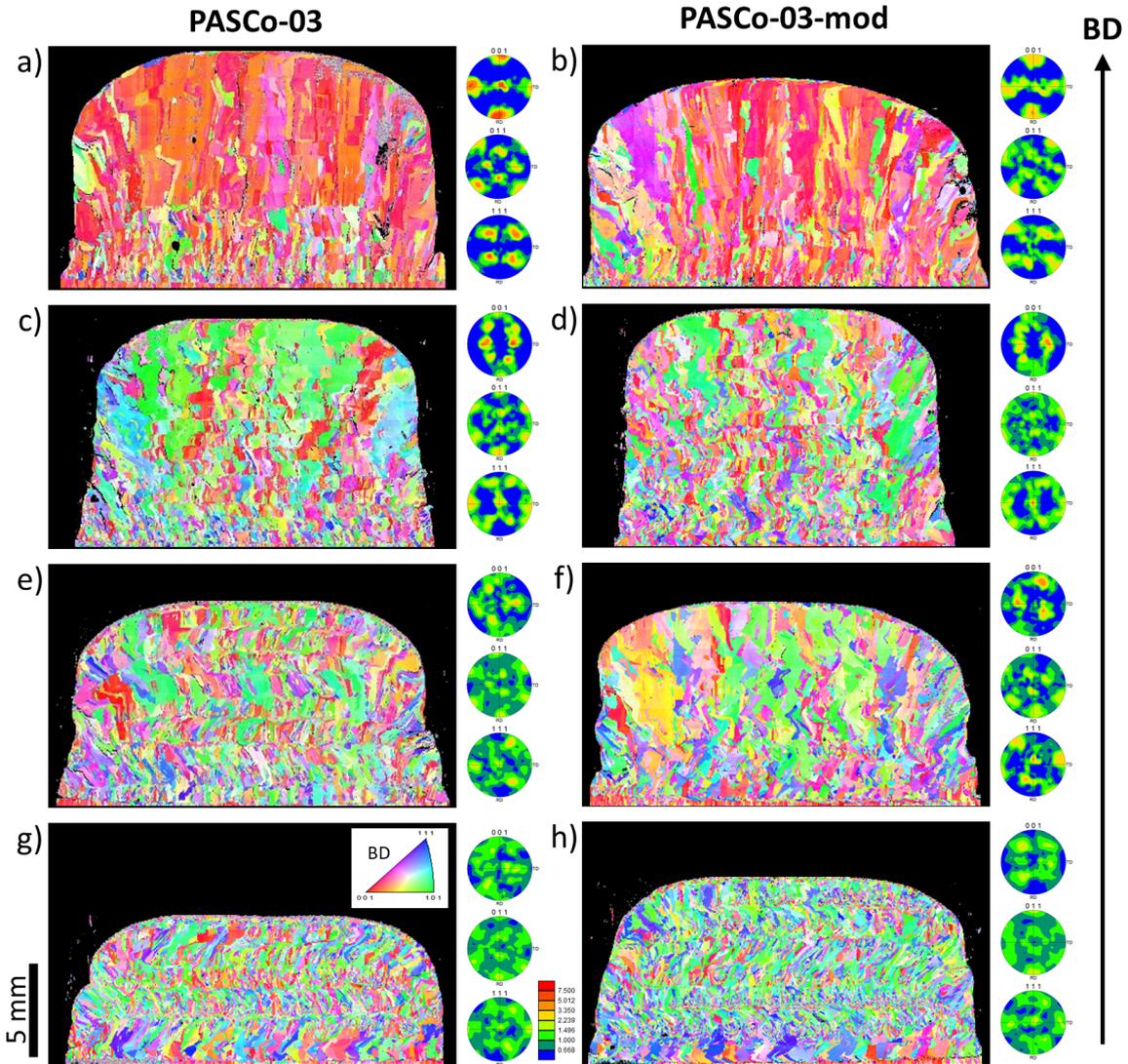


FIGURE 6.16 – Évolution de la microstructure en fonction des modifications chimiques de PASC0-03 et PASC0-03-mod pour les paramètres d'AddUp : (a, b) paramétrie 219, (c, d) paramétrie 208, (e, f) paramétrie 231 et (g, h) paramétrie 228 (MEB-EBSD).

direction  $\langle 111 \rangle$  et de la direction transversale (Figure 6.16 (c-f)). La dernière paramétrie, 228, mène à la microstructure la plus équiaxe et la moins texturée. En effet, de petits grains peuvent être discernés entre les couches déposées (Figure 6.16 (g, h)).

Bien que ces caractérisations EBSD ne soient pas présentées pour les alliages PASC0-01, PASC0-01-mod, PASC0-04 et PASC0-04-mod, il apparaît qu'à iso-paramétrie les alliages originaux et modifiés mènent à la même microstructure (Figure 6.17 et 6.18).

Comme dans les chapitres précédents, la sensibilité à la fissuration des alliages élaborés par DED a été mise en regard des caractérisations microstructurales pour chaque BU : les figures 6.17 et 6.18 montrent le lien entre fissuration et joints de grains HAGB.

Dans le cas de l'alliage PASC0-03, les relations microstructure/fissuration ont déjà été expliquées dans les chapitres précédents. Une grande densité de HAGB associée à une grande longueur totale, soit une microstructure à petits grains, permet de mieux résister à la fissuration qu'une microstructure composée de peu de grains très longs (et avec des gradients thermiques multidirectionnels dans le cas de la stratégie en Zigzag  $90^\circ$ ) (Figure 6.17).

Avec l'application de **modifications chimiques** à la composition de PASC0-03 et bien que les

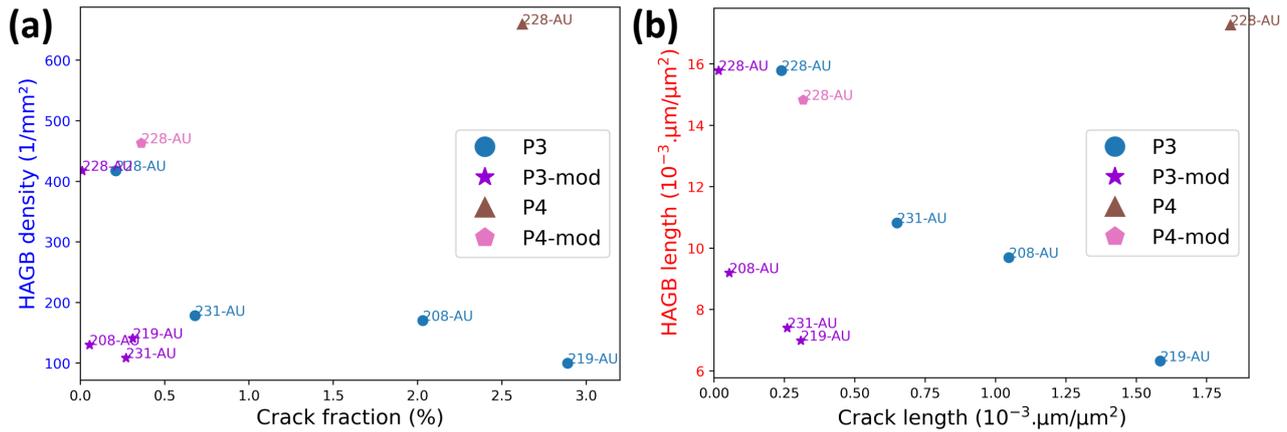


FIGURE 6.17 – Lien entre (a) densité de HAGB, (b) longueur totale des HAGB normalisée et fissuration pour différents BU issus de différents jeux de paramètres d'AddUp de PASC0-03, -03-mod, -04 et -04-mod.

**microstructures** soient restées quasiment **inchangées** à iso-paramétrie, la **fissuration** a été grandement **diminuée** pour tous les BU. Concernant l'évolution de la fissuration avec les jeux de paramètres, les mêmes tendances que dans PASC0-03 sont observées dans PASC0-03-mod mais avec une translation des valeurs de fissuration vers des valeurs plus faibles. Quelle que soit la microstructure brute de FA, la fissuration est réduite avec l'alliage PASC0-03-mod. Les modifications de PASC0-03-mod permettent d'**élargir la gamme de paramètres d'élaboration en DED** de l'alliage PASC0-03.

Les tendances observées sur PASC0-03 sont aussi retrouvées pour les alliages PASC0-04 (Figure 6.17) et PASC0-01 (Figure 6.18). L'alliage PASC0-04-mod apparaît comme largement **moins fissuré** à **iso-paramétrie** et à **iso-machine** DED. Quant à l'alliage PASC0-01, bien qu'un changement de machine DED ait été effectué entre l'alliage initial et l'alliage modifié, les **modifications** apparaissent comme **bénéfiques**. Pour une même densité de HAGB et pour une même longueur totale de ceux-ci, l'alliage PASC0-01-mod est bien plus résistant à la fissuration que l'alliage PASC0-01 qui est très fissurant. On peut donc supposer qu'augmenter davantage la densité de HAGB pour PASC0-01-mod notamment, *via* un traitement ultrasonique, pourrait permettre de supprimer totalement le peu de fissures restantes dans PASC0-01-mod.

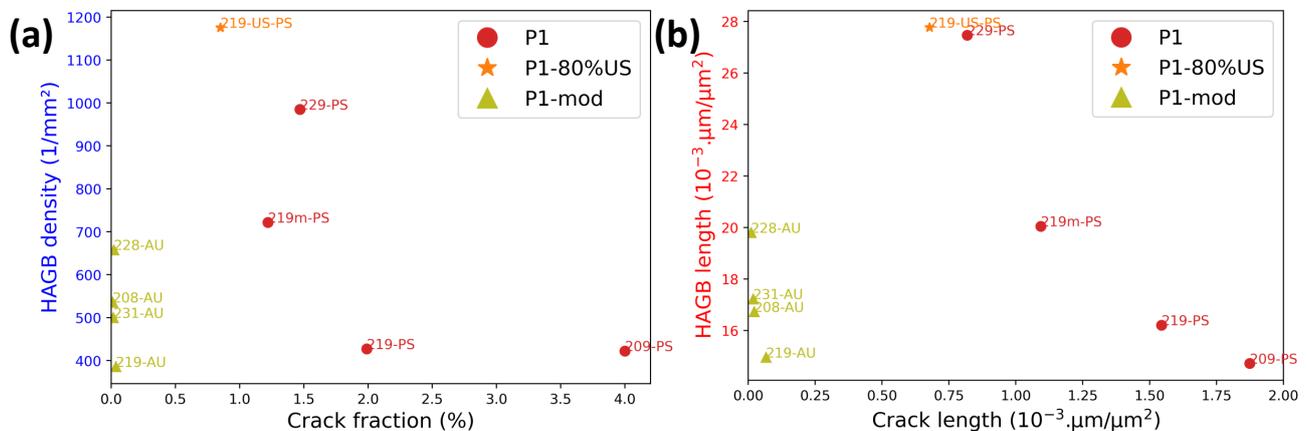


FIGURE 6.18 – Lien entre (a) densité de HAGB, (b) longueur totale des HAGB normalisée et fissuration pour différents BU issus de différents jeux de paramètres (PS pour Poly-Shape et AU pour AddUp) de PASC0-01 et PASC0-01-mod. La paramétrie 219m-PS correspond à la paramétrie 219 ayant une puissance laser modifiée pour l'application d'US mais sans l'application d'US.

## 6.2.3.2 ) Ségrégations et fissuration

Les modifications chimiques ont permis de réduire fortement l'apparition de fissures dans les alliages PASCo, et ceci pour différentes microstructures. Cela a été rendu possible par la modification des teneurs en éléments mineurs. Afin de vérifier l'effet de ces modifications sur les microstructures, des analyses plus fines ont été menées au MEB. Celles-ci permettent également de vérifier la concordance entre la réalité des observations et les prédictions de Thermo-Calc.

Dans les alliages PASCo-03 et PASCo-04 initiaux et modifiés, des ségrégations chimiques sont mises en évidence par contraste BSE sur des images MEB réalisées sur les échantillons bruts de FA (Figure 6.19). Ce contraste met également en évidence la ségrégation des éléments plus lourds dans le cœur des dendrites (zone plus claire) par rapport aux zones interdendritiques (zone la plus sombre), respectivement au début et à la fin de la solidification. Aucune précipitation n'est observée dans les alliages PASCo-03, contrairement aux alliages PASCo-04 où des phases claires (contraste BSE) sont visibles dans les zones interdendritiques (Figure 6.19 (c, d)). Dans PASCo-04, ces phases sont observées des deux côtés des fissures. De plus, ces phases sont plus nombreuses que dans PASCo-04-mod.

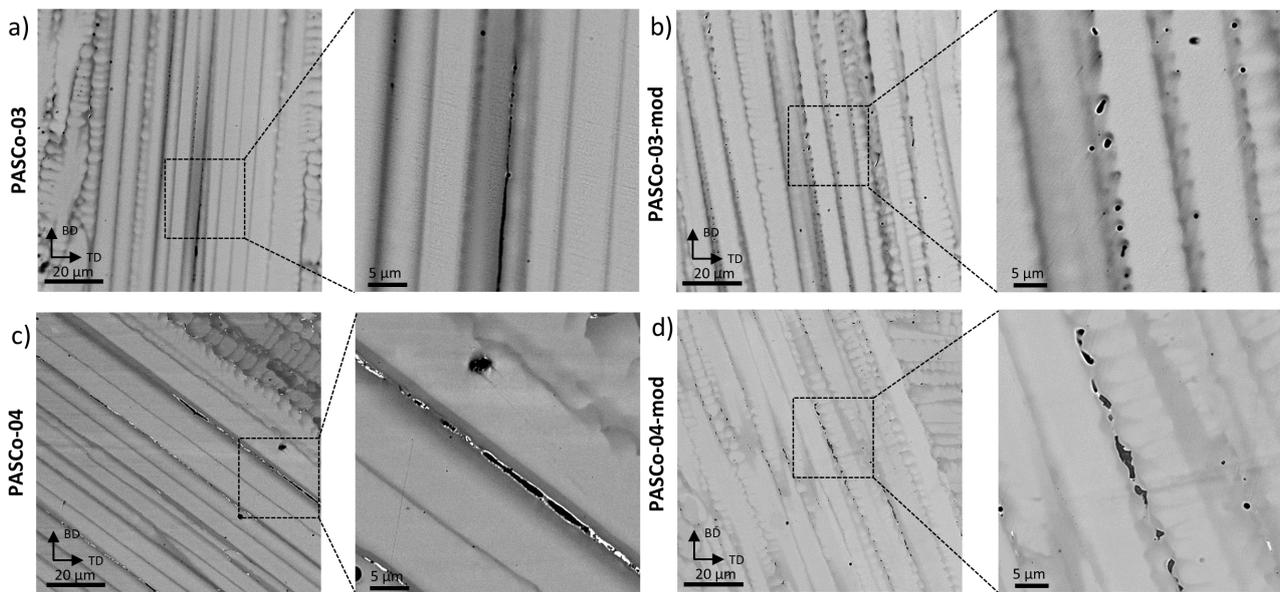


FIGURE 6.19 – Microstructures dendritiques dans les alliages (a) PASCo-03 et (b) PASCo-03-mod (paramétrie 219, AddUp) ainsi que (c) PASCo-04 et (d) PASCo-04-mod (paramétrie 228, AddUp) (MEB-BSE).

Contrairement aux prédictions de Thermo-Calc, aucun carbure ne précipite à la solidification des alliages PASCo-03 et -03-mod. Quant aux alliages PASCo-04 et -04-mod, des phases ont précipité lors de la solidification, ce qui est en accord avec les simulations de Scheil. Du fait de leur contraste BSE et grâce à des analyses EDS complémentaires réalisées sur d'autres BU, il apparaît que ces phases sont des carbures de tungstène  $WC$  plutôt que des borures de chrome. A nouveau, Thermo-Calc ne prédit pas correctement la précipitation des phases observées. Cela confirme le fait que cet outil ne doit être utilisé que pour obtenir des tendances qualitatives. Concernant les ségrégations chimiques, les tendances prédisent une diminution des teneurs en éléments mineurs dans les dernières gouttes de liquide des alliages modifiés. Cela est confirmé par l'observation d'une diminution du taux de fissuration.

Le même mécanisme de fissuration est observé dans les alliages initiaux et modifiés, comme l'indiquent les observations MEB réalisées au niveau des faciès des fissures (Figure 6.20). La fissuration apparaît comme s'étant produite en phase liquide, avec une morphologie de dendrite qui peut claire-

ment être identifiée sur le faciès des fissures ouvertes. Grâce à des mesures EBSD, la désorientation entre les grains des deux côtés des fissures a été mesurée. Ces mesures révèlent que les fissures sont intergranulaires et se propagent entre des grains ayant une désorientation supérieure à  $20^\circ$ , ce qui abonde dans le même sens que les observations du chapitre 4 selon lesquelles seuls les HAGB sont sensibles aux fissures. Grâce à la modification des teneurs en éléments mineurs et à la réduction de la fraction de phases secondaires (hors  $\gamma$  et  $\gamma'$ ) précipitant à la solidification dans PASC0-03-mod et -04-mod, le phénomène de fissuration a pu être réduit.

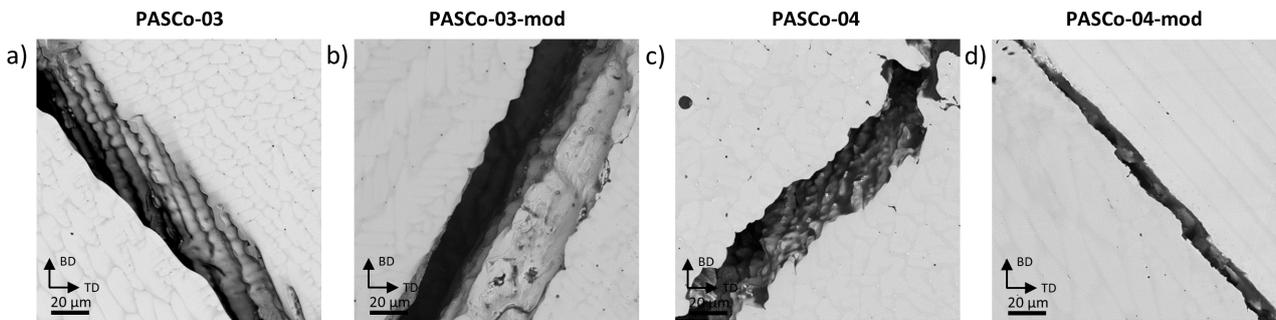


FIGURE 6.20 – Faciès de fissures dans les alliages (a) PASC0-03 et (b) PASC0-03-mod (paramétrie 219, AddUp) ainsi que (c) PASC0-04 et (d) PASC0-04-mod (paramétrie 228, AddUp) (MEB-BSE).

Pour l'alliage PASC0-01-mod, des ségrégations identiques à celles détaillées dans le chapitre 3 sont observées (Figure 6.21 (a)). Cependant, l'intensité de ces ségrégations est réduite par rapport à PASC0-01 ce qui a pour effet de diminuer le phénomène de fissuration en phase liquide, bien que la précipitation de phases interdendritiques complexes et multiphasées soit toujours constatée (Figure 6.21 (b)).

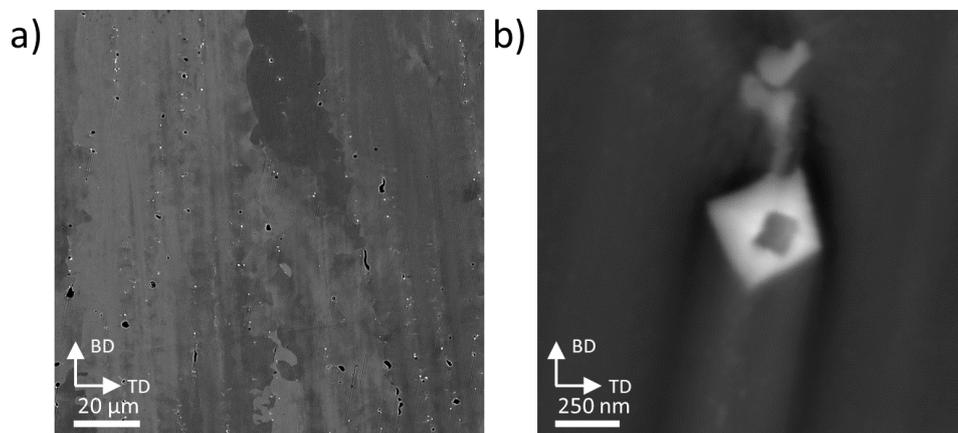


FIGURE 6.21 – (a) Microstructure dendritique et (b) précipités interdendritiques dans PASC0-01-mod (paramétrie 219, AddUp) (MEB-BSE).

En se basant sur la comparaison des alliages PASC0-03, -03-mod, PASC0-04 et -04-mod, les effets, en termes de sensibilité à la fissuration à chaud lors de la solidification, de différents éléments mineurs peuvent être décorrélés et isolés. En effet, à l'exception des éléments mineurs dont la teneur est inférieure à 1 %at., les alliages PASC0-03 et les alliages PASC0-04 ne présentent que des différences de teneur en cobalt et en chrome dans leurs compositions chimiques. Les analyses EDS et WDS du chapitre 3 ont mis en évidence que ces deux éléments majeurs ségrègent principalement dans le cœur de dendrites et donc au début de la solidification : ils ont donc très peu d'influence sur la sensibilité des alliages aux fissures interdendritiques. Les observations suivantes peuvent être tirées des comparaisons de ces alliages :

- Le **silicium** a été diminué dans les alliages modifiés, car il a tendance à abaisser les températures de solidification. Cependant, il semble que cet élément a un effet très faible sur la sensibilité à la fissuration. Malgré une teneur en silicium 10 fois plus élevée dans PASC0-03 comparé à PASC0-04, PASC0-03 est plus résistant à la fissuration (Figure 6.17). Cet élément a donc un effet secondaire sur la sensibilité aux fissures par rapport aux autres éléments mineurs tels que le bore ou le zirconium.
- Le **bore** ségrège fortement dans les dernières gouttes de liquide et a donc été réduit suite aux modifications chimiques dans les alliages PASC0-03-mod et PASC0-04-mod. La réduction de sa teneur de PASC0-03 vers PASC0-03-mod conduit à une réduction significative de la fissuration malgré l'ajout d'une petite quantité de zirconium dans PASC0-03-mod. Cet effet est observé sur chaque jeu de paramètres montrant un impact important du bore indépendamment de la microstructure.
- Pour le **zirconium**, son effet sur la fissuration est moins évident. Même si cet élément ségrège dans le liquide au cours de la solidification, Thermo-Calc prédit une ségrégation dans le dernier liquide beaucoup plus faible comparé au bore (Figure 6.10, 6.11 et 6.12). Pour estimer sa contribution découplée de l'évolution du bore, on peut comparer les alliages PASC0-03 et PASC0-04-mod. Ces alliages ont la même teneur en bore mais une teneur en zirconium divisée de moitié dans PASC0-03. Malgré cette différence de teneur en zirconium, les alliages semblent être presque équivalents en ce qui concerne la fissuration (paramétrie 228 dans la Figure 6.17). On peut néanmoins noter que la réduction de la teneur en zirconium dans PASC0-01-mod comparé à PASC0-01 augmente significativement la résistance à la fissuration de l'alliage, bien que dans ce cas-là, cette réduction soit aussi couplée à la réduction du carbone et du hafnium (Figure 6.18).
- Un effet **synergique** semble exister entre le **bore** et le **zirconium** lorsqu'ils sont tous les deux présents dans les compositions chimiques. Cela peut être tout d'abord observé grâce aux transitions de PASC0-04 vers PASC0-04-mod et ensuite de PASC0-04-mod vers PASC0-03-mod. Dans ces trois alliages, les teneurs en silicium et en carbone sont similaires. Cependant, les teneurs en bore et en zirconium dans PASC0-04 sont deux fois plus élevées que dans PASC0-04-mod, qui a presque deux fois plus de bore et de zirconium que PASC0-03-mod. La diminution couplée de ces teneurs est significative dans la réduction de la fissuration, comme le montre la Figure 6.17. Elle conduit à moins de ségrégation dans le dernier liquide et donc aussi à moins de fissures. Néanmoins, on peut remarquer que l'évolution de la quantité de fissures n'est pas linéaire avec la réduction des deux teneurs. La fraction surfacique de fissures est 75 fois plus faible avec la transition de PASC0-04 à PASC0-04-mod et elle n'est que 36 fois plus faible avec la transition de PASC0-04-mod à PASC0-03-mod. Cela signifie que l'augmentation couplée des teneurs en bore et en zirconium augmente considérablement la sensibilité à la fissuration à chaud et cela de façon non linéaire. A l'inverse, leur réduction couplée semble donc très bénéfique.
- La teneur en **carbone** n'a pas été modifiée dans les alliages PASC0-03-mod et PASC0-04-mod. Cet élément a uniquement été diminué dans l'alliage PASC0-01-mod. Son effet ne pourra donc pas être découplé de la suppression du hafnium dans ce même alliage. Avec la transition de PASC0-01 vers PASC0-01-mod et la réduction des teneurs en carbone, hafnium et zirconium, la fissuration est largement diminuée bien que la teneur en bore ait été multipliée par 1,5. Les résultats sur PASC0-01 sont plus difficiles à interpréter car en plus des ségrégations en solution solide, des phases précipitent à la solidification et peuvent être refondues sous le cyclage

thermique de la FA. Les réductions en carbone, hafnium et zirconium semblent contrebalancer l'effet d'ajout du bore. D'après Thermo-Calc, les ségrégations diminuent avec PASC0-01-mod ce qui augmente le solidus et réduit dans un même temps la précipitation lors de la solidification de certaines phases comme l'hafnie ou les carbures potentiellement sensibles à la liquation.

### 6.2.4 ) Oxydation et caractérisations mécaniques

Les modifications chimiques se sont révélées être bénéfiques pour l'élaboration des superalliages PASC0 par le procédé DED. Toutefois, ces modifications chimiques ne doivent pas dégrader les propriétés recherchées pour un superalliage, à savoir une bonne résistance à l'oxydation et de bonnes propriétés mécaniques à chaud.

#### 6.2.4.1 ) Oxydation cyclique

La résistance à l'oxydation des alliages modifiés a été testée de la même manière que dans la partie 6.1.3. Deux conditions d'oxydation cyclique ont été testées, à 800°C et à 900°C sur des échantillons de PASC0-03, PASC0-03-mod et PASC0-04-mod dans des états bruts de FA (paramétrie 228, AddUp) (Figure 6.22). Ceux-ci ont été comparés aux échantillons de PASC0-03 et PASC0-04 de la partie 6.1.3, issus de la voie coulée et ayant été homogénéisés.

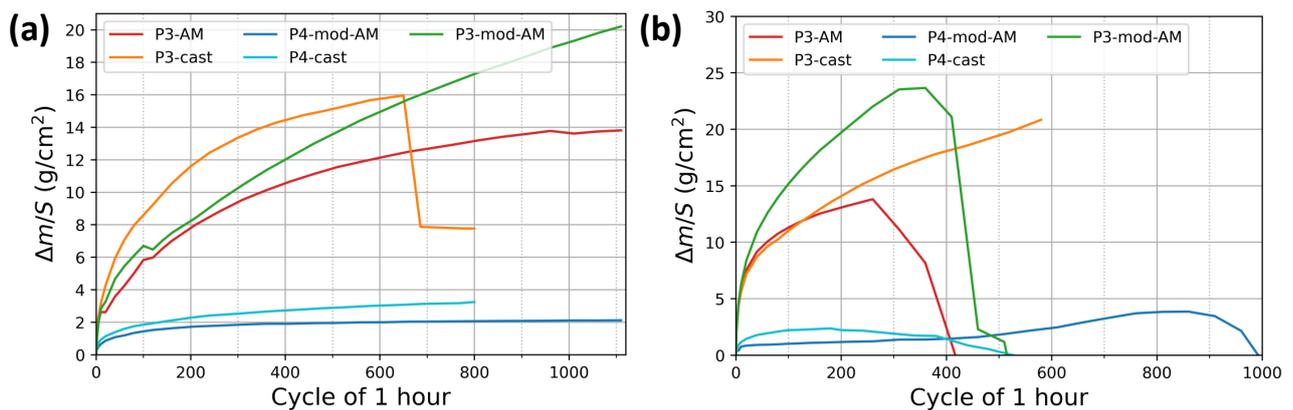


FIGURE 6.22 – Évolution de la prise de masse pour des cycles d'oxydation d'une heure (a) à 800°C et (b) à 900°C pour les alliages PASC0-03, PASC0-03-mod, PASC0-04 et PASC0-04-mod issus de FA ou de la voie coulée.

A la suite de ces essais, les couches d'oxydes formées au bout de 1060 h sur les alliages issus de FA ont été caractérisées au MEB par EDS. Les caractérisations permettent d'identifier les oxydes. Cependant, il faut prendre en compte le fait que les épaisseurs des couches d'oxydes ne sont pas représentatives des résistances à l'oxydation et ne peuvent être comparées à cause de l'écaillage des différents échantillons.

Peu importe la voie d'élaboration, les essais d'oxydation cyclique confirment clairement le caractère résistant à la diffusion de l'oxygène des alliages contenant du chrome. Avec l'ajout de chrome, une couche de chromine se forme directement en dessous des oxydes de cobalt (Figure 6.23 (b)). Cette couche est continue, ce qui permet de limiter la prise de masse des échantillons des alliages PASC0-04 comparativement aux alliages PASC0-03 dépourvus de chrome (Figure 6.22).

Toutefois, de légères différences sont cependant discernables sur les courbes de prises de masse des alliages en fonction de la méthode d'élaboration. Ces évolutions peuvent provenir de différentes sources :

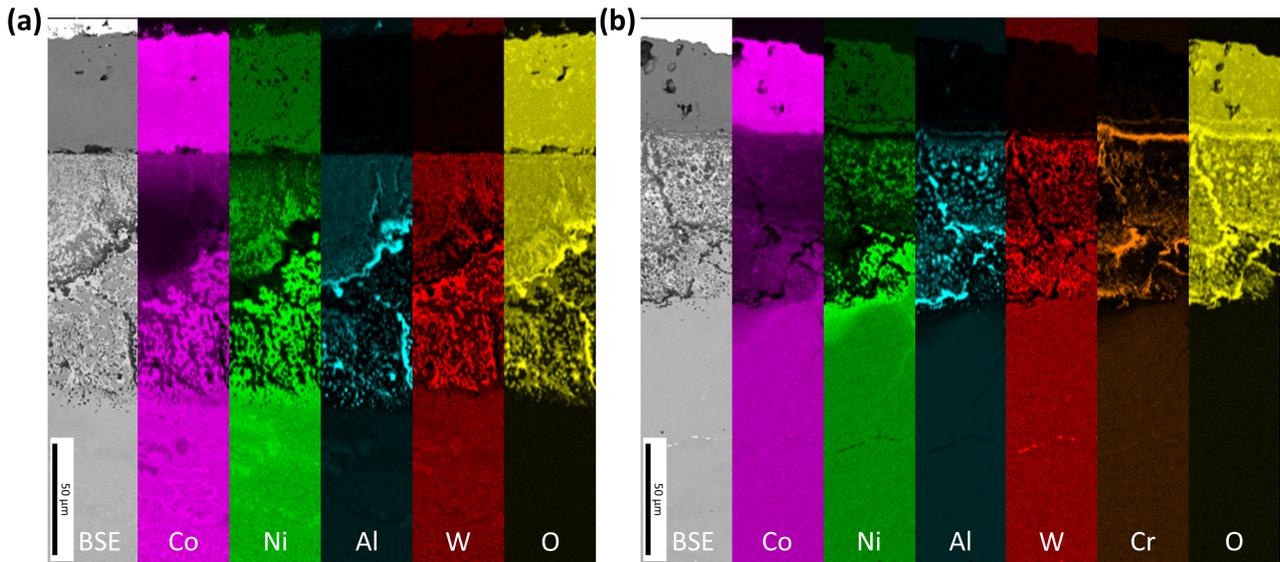


FIGURE 6.23 – Cartographies élémentaires des couches d'oxydes de (a) PASCo-03 et (b) PASCo-04-mod après une oxydation cyclique à 900°C de 1060 h (MEB-EDS).

- La présence de fissures dans les échantillons issus de FA peut mener à une augmentation de la surface spécifique en contact avec l'atmosphère oxydante. Bien que la paramétrie utilisée mène au minimum de fissuration parmi celles testées chez AddUp, cela peut mener à une prise de masse accélérée dans les échantillons les plus sensibles à la fissuration (avant modification chimique).
- Les ségrégations chimiques et les dendrites/cellules présentes dans l'état brut de FA peuvent modifier la cinétique de formation de la couche d'oxyde. Comme cela a été mesuré dans le chapitre 3, le chrome a tendance à ségréger dans les cœurs de dendrites, au contraire de l'aluminium. La diffusion du chrome vers les joints de grains puis à travers ceux-ci est donc ralentie.

Les effets des modifications chimiques peuvent être isolés en ne comparant que les échantillons bruts de FA. Il semble que la réduction des éléments mineurs soit notable sur la tenue en oxydation. En effet, PASCo-03-mod, bien qu'étant moins sensible à la fissuration, présente une résistance à l'oxydation dégradée par rapport à PASCo-03 et ce à 800°C comme à 900°C. L'effet de la réduction des teneurs en bore et silicium est donc visible. Les modifications en silicium et en bore peuvent altérer la résistance à l'oxydation. D'après la littérature, le bore s'avère améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde et améliorer la résistance à la diffusion de l'oxygène [17]. De même, bien que la résistance à l'oxydation dépende majoritairement des teneurs en aluminium et chrome, elle peut être significativement améliorée avec l'ajout de silicium [86, 168], qui améliore l'adhérence de la couche d'oxyde et facilite la formation de l'alumine, ce qui réduit l'épaisseur de la couche d'oxyde [3, 20, 86].

L'ajout de chrome dans PASCo-04-mod *alias* PASCo-03+8Cr-mod, a permis d'améliorer la résistance à l'oxydation de PASCo-03 en formant une couche de chromine protectrice. Quant aux éléments mineurs, leur modification semble affecter les propriétés d'oxydation dans un alliage non optimisé pour la résistance à l'oxydation. Cependant, l'effet des éléments mineurs sur la résistance à l'oxydation est largement masqué par l'ajout de chrome, principal responsable, avec l'aluminium, d'une bonne résistance à l'oxydation. Afin de confirmer les effets des éléments mineurs, une multiplication des essais d'oxydation en faisant varier leurs teneurs est nécessaire.

#### 6.2.4.2 ) Essais de fluage

Dans la continuité des demandes du cahier des charges des superalliages, des essais de fluage ont été menés sur les différents alliages avec et sans modifications chimiques. Ces essais ont été conduits à des températures supérieures à celles d'utilisation des disques de turbines, afin d'estimer le potentiel des alliages PASCo pour des applications à hautes températures. Les contraintes ont été adaptées en fonction de la température de l'essai. Les conditions des essais menés à l'air jusqu'à rupture sont les suivantes :

- 850°C/200 MPa
- 750°C/500 MPa
- 750°C/400 MPa

Dans le chapitre 3, il a été montré que les traitements thermiques permettent de faire évoluer la microstructure brute de FA par le mécanisme de SIBM (*Strain Induced Boundary Migration*) afin d'obtenir une microstructure granulaire comparable à ce qui est obtenu en métallurgie des poudres. De plus, les caractéristiques morphologiques de la précipitation sont identiques après traitements thermiques, indépendamment du moyen d'élaboration. A cause des différentes caractérisations effectuées et de la quantité limitée de poudres dédiées aux élaborations DED, la voie d'élaboration par métallurgie des poudres a été utilisée pour l'élaboration des éprouvettes de fluage. En effet, la voie d'élaboration par FA n'aurait pas permis d'obtenir suffisamment de matière pour la fabrication des ébauches d'éprouvettes. De plus, cette voie permet de se prémunir de potentielles fissures dues à la FA notamment pour les alliages non modifiés tels que PASCo-01 ou PASCo-03.

Dans le but d'utiliser l'intégralité du spectre de granulométrie des poudres atomisées sans réduire la quantité de poudre utilisable par DED (53-125  $\mu\text{m}$ ), des poudres de granulométries variées ont été utilisées en fonction des alliages (Tableau 6.7). Le choix de la granulométrie utilisée est issu d'un compromis entre la teneur en oxygène dans les poudres et la fraction volumique de pores. Une teneur en oxygène élevée dans les poudres peut mener à une fragilisation des alliages et une réduction de la durée de vie en fluage. L'utilisation de poudres de granulométrie plus grossière permet de limiter la teneur en oxygène du matériau car la surface oxydable est réduite par rapport au volume total (Figure 6.24 (a)). Cependant, l'utilisation d'une granulométrie plus grossière conduit également à une fréquence plus élevée de poudres contenant une occlusion gazeuse. Ces pores peuvent constituer des sites d'amorçage de fissures au cours des essais mécaniques. Réduire la granulométrie peut permettre de limiter la présence de pores dans les poudres et de limiter ainsi la fragilisation des matériaux (Figure 6.24 (b)).

Du fait d'un manque de matière dans la granulométrie 125-160  $\mu\text{m}$ , des poudres de granulométries fines ont été utilisées pour les alliages PASCo-01 et -01-mod. Quant aux alliages PASCo-03, -03-mod et -04-mod, de grosses granulométries ont été utilisées car ces alliages sont plus sensibles à l'oxydation [112]. Cependant, afin de limiter la coalescence des pores, les températures d'homogénéisation ont été réduites, mais uniquement de 100°C pour rester au-dessus du solvus de la phase  $\gamma'$ .

Les modifications chimiques en éléments mineurs n'affectant pas la précipitation de la phase  $\gamma'$ , des traitements de revenu sub-solvus similaires ont été conduits sur les alliages avant et après modifications chimiques (Tableau 6.7).

Dans les alliages PASCo élaborés par métallurgie des poudres, la taille des grains après les traitements thermiques est limitée par la taille des grains de la poudre initialement utilisée [112]. La croissance des grains se fait lors du traitement d'homogénéisation à une température super-solvus, comme cela a été montré dans le chapitre 3 ou lors d'études précédentes [112]. Pour chaque alliage, la taille des grains a donc été mesurée, par EBSD, sur les éprouvettes ayant été soumises à une sollicitation

de 200 MPa à 850°C<sup>4</sup> (Tableau 6.7).

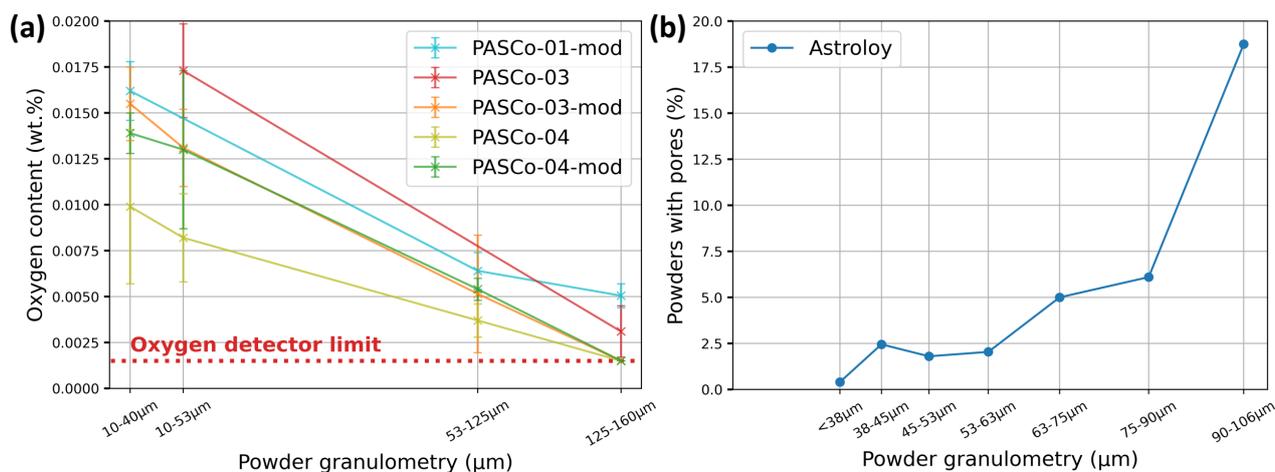


FIGURE 6.24 – (a) Évolution de la teneur en oxygène en fonction de la granulométrie des poudres (analyseur ONH). (b) Évolution de la fraction de poudres contenant des pores en fonction de leur granulométrie dans l'Astroloy (d'après [169]).

Alliage	Granulométrie des poudres	Traitement d'homogénéisation	Double revenu	Diamètre des grains
PASCo-01	< 53 μm	1200°C/1h/EG	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 850°C/24h/EG</li> <li>● 700°C/24h/EG</li> </ul>	36 μm ± 20 μm
PASCo-01-mod	< 40 μm	1200°C/1h/EG	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 850°C/24h/EG</li> <li>● 700°C/24h/EG</li> </ul>	35 μm ± 26 μm
PASCo-03	125-160 μm	1100°C/1h/EG	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 850°C/24h/EG</li> <li>● 700°C/24h/EG</li> </ul>	19 μm ± 12 μm
PASCo-03-mod	125-160 μm	1100°C/1h/EG	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 850°C/24h/EG</li> <li>● 700°C/24h/EG</li> </ul>	25 μm ± 16 μm
PASCo-04-mod	125-160 μm	1100°C/1h/EG	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 850°C/24h/EG</li> <li>● 700°C/24h/EG</li> </ul>	9 μm ± 4 μm

TABLE 6.7 – Tableau récapitulatif de la taille des poudres utilisées, des différents traitements thermiques appliqués aux ébauches d'éprouvettes et de la taille des grains (en nombre) après traitements thermiques et rupture à 850°C/20MPa des alliages PASCo.

La taille des grains obtenue par EBSD est identique entre PASCo-01 et PASCo-01-mod, ce qui n'est pas surprenant puisque ces deux alliages sont issus des mêmes gammes de granulométrie de poudres. Quant aux alliages PASCo-03 et -03-mod, leur taille de grain est comparable mais faible, comparée à celle de PASCo-01, malgré l'utilisation de poudres de grosse granulométrie. Il en est de même pour PASCo-04-mod. L'utilisation d'un traitement thermique à 1100°C conduit à une cinétique de croissance des grains bien plus faible que pour un traitement thermique à 1200°C, d'autant plus que la durée du traitement est courte. La plus petite taille de grain de PASCo-04-mod provient aussi probablement de la précipitation intergranulaire de phases comme des carbures ou borures, du fait des teneurs élevées en carbone et bore dans cet alliage, voire de la présence de la phase  $\mu$  (non désirée) pouvant freiner la croissance des grains.

4. Les mesures EBSD ont été conduites dans les zones filetées des éprouvettes, parties les moins sollicitées lors de l'essai. Les macles n'ont pas été prises en compte.

6.2.4.2.1 ) Fluage à 850°C/200MPa

Les essais ont d'abord été conduits à la plus haute des températures, à 850°C sous 200 MPa. Les essais ont été doublés pour chaque alliage, et sont comparés à ceux d'un superalliage industriel à base de nickel biphasé  $\gamma/\gamma'$  dans les mêmes conditions (Figure 6.25). Les éprouvettes de cet alliage à base de nickel sont issues de la métallurgie des poudres ( $< 53 \mu\text{m}$ ) et ont subi des traitements thermiques d'homogénéisation et des revenus optimisant la précipitation durcissante de l'alliage. La taille des grains a été mesurée par EBSD à environ 20-25  $\mu\text{m}$ . Les applications visées par cet alliage sont les mêmes que celles des alliages PASCo, à savoir les disques des turbines haute pression des turboréacteurs.

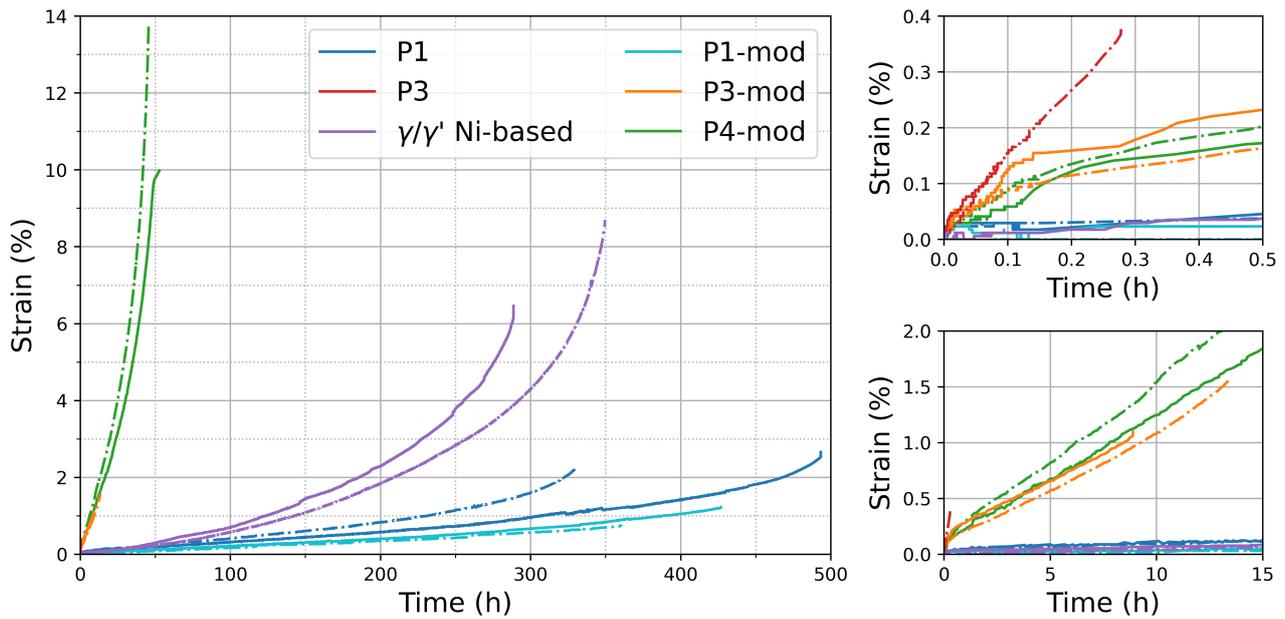


FIGURE 6.25 – Courbes de fluage des différents alliages à 850°C sous 200 MPa. Les essais de chaque alliage sont doublés (ligne continue et ligne pointillée).

A 850°C/200 MPa, les alliages PASCo ont des comportements différents à cause de leur composition chimique mais aussi de leur taille de grains. Ils se séparent en trois groupes (Figure 6.25) :

- Les alliages PASCo-01 et -01-mod ont une longue durée de vie mais une faible déformation à rupture. Leurs durées de vie à rupture sont les plus élevées des alliages PASCo testés. Celles-ci sont comparables voire même supérieures à celles du superalliage à base de nickel. L'allongement de PASCo-01-mod est réduit par rapport à PASCo-01, ayant lui-même un allongement inférieur à celui du superalliage à base de nickel. Il apparaît que les modifications chimiques de PASCo-01-mod mènent à une réduction de la vitesse de déformation lors du fluage secondaire (passage d'une vitesse de déformation minimale d'environ  $9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  à  $6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) mais elles réduisent aussi l'allongement à rupture.
- Les alliages PASCo-03 et -03-mod sont caractérisés par de faibles déformations à rupture ainsi qu'une faible durée de vie. L'alliage PASCo-03 apparaît comme étant le plus médiocre en fluage. Celui-ci rompt dans la première heure des essais. Avec les modifications chimiques, la durée de vie et l'allongement à rupture de PASCo-03-mod sont légèrement améliorés mais restent médiocres.
- L'alliage PASCo-04-mod présente une forte déformation à rupture mais une faible durée de vie. Les modifications en éléments mineurs et l'ajout de chrome semblent fortement améliorer la durée de vie et la ductilité de l'alliage comparé à PASCo-03 ou PASCo-03-mod. Cependant,

la vitesse de déformation minimale, de  $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , est très supérieure à celles des alliages PASCo-01 et -01-mod.

Les faciès de rupture de ces éprouvettes ont été observés (Figure 6.26 et 6.27). Dans le cas des alliages PASCo-01, -01-mod et -03, le four a automatiquement été coupé à la rupture des éprouvettes, limitant l'oxydation du faciès. Pour PASCo-03-mod et PASCo-04-mod, les fours ont été coupés manuellement respectivement à 15,6 et 5,3 heures après la rupture. Cette coupure tardive a notamment altéré l'état d'oxydation du faciès de rupture de PASCo-03-mod où une couche d'oxyde de cobalt est apparue (Figure 6.26 (d)). Toutefois, le comportement vis à vis de l'oxydation des alliages PASCo-03 et -03-mod lors des premières dizaines d'heures (Figure 6.22) laisse penser que l'état d'oxydation des deux faciès a dû être similaire lors de la rupture.

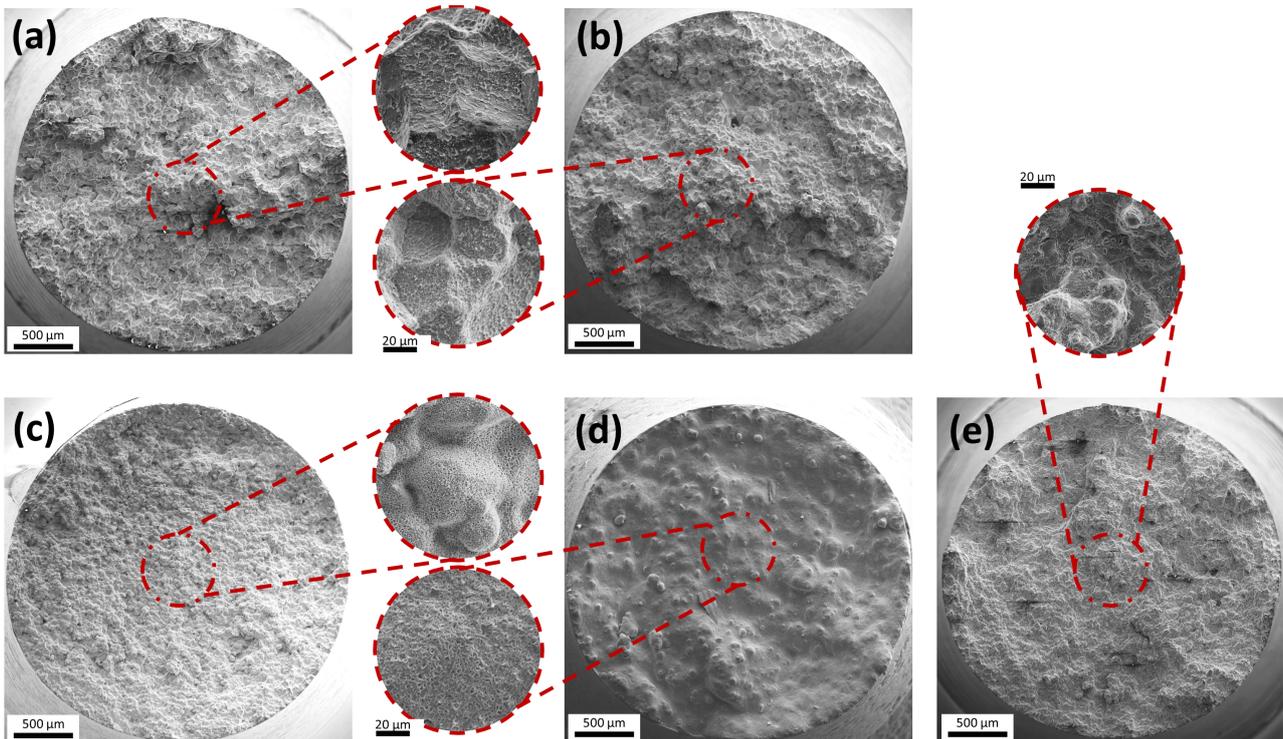


FIGURE 6.26 – Faciès de rupture d'éprouvettes de fluage de (a) PASCo-01, (b) PASCo-01-mod, (c) PASCo-03, (d) PASCo-03-mod et (e) PASCo-04-mod à 850°C sous 200 MPa (MEB-SE).

L'observation des faciès de rupture des éprouvettes et des zones sous-jacentes ont permis d'appréhender l'origine des ruptures des différents alliages (Figure 6.26 et 6.27) :

- Les alliages PASCo-01 et -01-mod ont des faciès de rupture similaires. La rupture s'est faite de façon intergranulaire. En effet, les zones facettées (Figure 6.26 (a, b)) ont des tailles similaires à celles des grains (Table 6.7). De plus, les fissures sous la zone de rupture sont clairement intergranulaires avec des décohésions aux joints de grains (Figure 6.27 (a, b)). On peut aussi noter la présence de précipités intergranulaires, probablement des borures et des carbures, au niveau des joints de grains qui ralentissent le mouvement de ceux-ci et donc l'apparition de cavités. On peut aussi observer une mise en radeaux de la précipitation  $\gamma'$  et des bandes de glissement dans certains grains, montrant le mouvement des dislocations dans ceux-ci. La déformation doit se propager dans les grains à cause de la bonne résistance des joints.
- Les alliages PASCo-03 et -03-mod ont un comportement fragile. Leur faciès apparaissent comme étant fortement oxydés (Figure 6.26 (c, d)). Des analyses EDS ont révélé que les oxydes formés sont majoritairement  $(Co, Ni)O$ . Les alliages PASCo-03 et -03-mod ne contiennent pas de

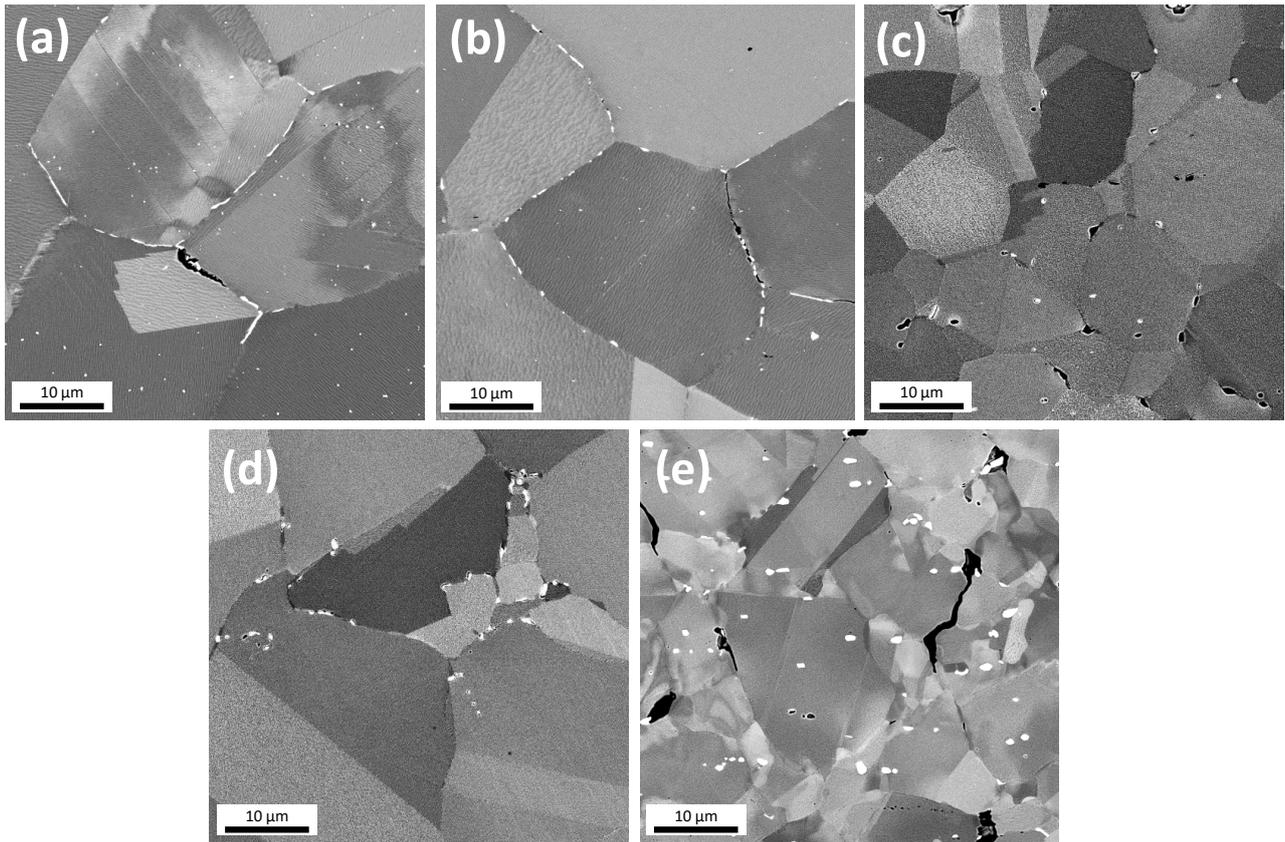


FIGURE 6.27 – Zones sous-jacentes aux faciès de rupture issues de coupes transversales des fûts rompus des éprouvettes de (a) PASC0-01, (b) PASC0-01-mod, (c) PASC0-03, (d) PASC0-03-mod et (e) PASC0-04-mod à 850°C sous 200 MPa (MEB-BSE). Le sens de sollicitation est horizontal avec les faciès de rupture du côté droit des images MEB.

chrome dans leurs compositions, ce qui ne leur permet pas de former une couche de chromine neutralisant l'oxygène. Cela a pour effet d'accélérer la formation de la couche d'oxyde sur le faciès lors du refroidissement des échantillons. L'observation des zones sous-jacentes à la zone rompue montre la présence de cavités principalement au niveau des jonctions triples (Figure 6.27 (c, d)). La fissuration s'est donc effectuée de façon intergranulaire dans les premiers instants de la sollicitation. Dans ces deux alliages, la déformation est faible, elle s'est limitée uniquement aux joints de grains. Aucune mise en radeaux n'est observée.

- L'alliage PASC0-04-mod est caractérisé par un faciès de rupture proche de celui des alliages PASC0-01 et -01-mod. Le faciès n'est pas oxydé et laisse apparaître une structure granulaire (Figure 6.26 (e)). De plus, la décohésion des joints de grains est clairement visible dans les zones sous-jacentes de la rupture (Figure 6.27 (e)). Celle-ci a néanmoins été retardée par la présence de nombreuses phases secondaires comme des carbures ou borures. Ces phases apparaissent de façon intragranulaire, et pourraient aussi être de la phase  $\mu$ . D'après le paragraphe 6.1.2, cette phase est évitée dans PASC0-04, cependant, l'application de contraintes à haute température a pu mener à la précipitation indésirée de la phase  $\mu$ . La rupture s'est effectuée de façon intergranulaire pour une forte déformation. Avec le contraste BSE, on peut aussi noter des concentrations de contraintes induisant des rotations cristallines dans certains grains. Aucune mise en radeaux de la précipitation  $\gamma'$  n'est observée dans cet alliage.

A 850°C, la résistance des matériaux en fluage est principalement déterminée par la taille des grains, puis dans un second temps par la précipitation durcissante. Pour un même alliage, une microstructure à

gros grains va avoir tendance à présenter de meilleures caractéristiques en fluage qu'une microstructure à petits grains [134]. En effet, la principale cause de rupture en fluage des superalliages polycristallins est le fluage par cavitation (apparition de cavités au niveau des joints de grains). En augmentant la taille des grains, le glissement des joints de grains est limité, ce qui atténue le phénomène de cavitation et améliore les durées de vie en fluage [134]. Il semble donc cohérent que les durées de vie de PASC0-01 et -01-mod soient supérieures à celles des alliages PASC0-03, -03-mod et -04-mod (Table 6.7). Toutefois, intervient aussi la présence de phases secondaires pouvant limiter le glissement des joints de grains comme les carbures et les borures. Ces phases sont présentes dans PASC0-01 et -01-mod. En plus de leur taille de grains plus grande, ces phases intergranulaires permettent à PASC0-01 et -01-mod d'accroître leur durée de vie comparé aux alliages PASC0-03 et -03-mod. C'est également ce qui explique la meilleure durée de vie de PASC0-04-mod, qui est caractérisée par la présence de carbures et borures aux joints de grains, mais aussi par une plus grande quantité d'éléments mineurs en solution solide à ces mêmes endroits. Cette meilleure résistance peut aussi s'expliquer par la présence de chrome améliorant la résistance à l'oxydation, notamment au niveau des joints de grains. Lors de l'endommagement des joints de grains, la pénétration de l'oxygène est moins importante dans PASC0-04 par rapport à PASC0-03 et -03-mod, ce qui améliore sa ductilité.

L'effet des modifications en éléments mineurs est visible sur les essais à 850°C/200MPa. L'ajout de bore dans PASC0-01-mod permet d'ancrer les joints de grains et induit une vitesse de déformation moins élevée que dans PASC0-01. Cependant, le retrait des autres éléments mineurs, notamment du carbone et du zirconium, diminue la ductilité à chaud de l'alliage PASC0-01-mod comparé à PASC0-01. Quant à PASC0-04-mod à 850°C, ses premiers instants de fluage sont semblables à ceux de PASC0-03-mod avant rupture, ce qui s'explique en partie par une taille de grains relativement similaire (Table 6.7). Cependant, la présence de plus grandes teneurs de zirconium et de bore dans PASC0-4-mod comparé aux alliages PASC0-03 permet de renforcer les joints de grains et d'accroître la ductilité à chaud tout en évitant une oxydation intergranulaire pouvant être fragilisante. L'effet du chrome sur la précipitation n'a pas pu être appréhendé puisque les ruptures rapides des alliages PASC0-03 et -03-mod n'ont pas permis de solliciter la précipitation durcissante.

#### 6.2.4.2.2 ) Fluage à 750°C/500MPa et 750°C/400MPa

Dans un second temps, la température des essais de fluage a été abaissée à 750°C, ce qui permet de réduire l'influence de la taille de grains sur les propriétés en fluage et ainsi d'évaluer la résistance de la phase durcissante  $\gamma'$  [134]. Deux éprouvettes par alliage ont été testées à cette température. Les essais ont d'abord été conduits à 500 MPa (Figure 6.28). A nouveau, les essais ont été comparés au même superalliage à base de nickel testé à 750°C sous 500 MPa. Suite aux ruptures à la mise en charge des alliages PASC0-03 et -03-mod, ces alliages ont vu leur contrainte abaissée à 400 MPa. Pour comparaison, une éprouvette de PASC0-01 a aussi été testée sous 400 MPa (Figure 6.29).

A 750°C, les alliages PASC0 ont des comportements se rapprochant de ceux observés à 850°C mais avec des vitesses de déformation minimales inférieures liées à la baisse de 100°C de la température malgré une augmentation de la contrainte. Ils se séparent à nouveau en trois groupes (Figure 6.28 et 6.29) :

- Les alliages PASC0-01 et 01-mod ont les vitesses de déformation minimales les plus faibles. A 500 MPa, elles sont de  $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pour PASC0-01 et de  $2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pour PASC0-01-mod. A 400 MPa, elle est de  $6 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  pour PASC0-01. A nouveau, PASC0-01-mod flue légèrement moins rapidement que PASC0-01. Ces alliages ont aussi les durées de vie les plus importantes,

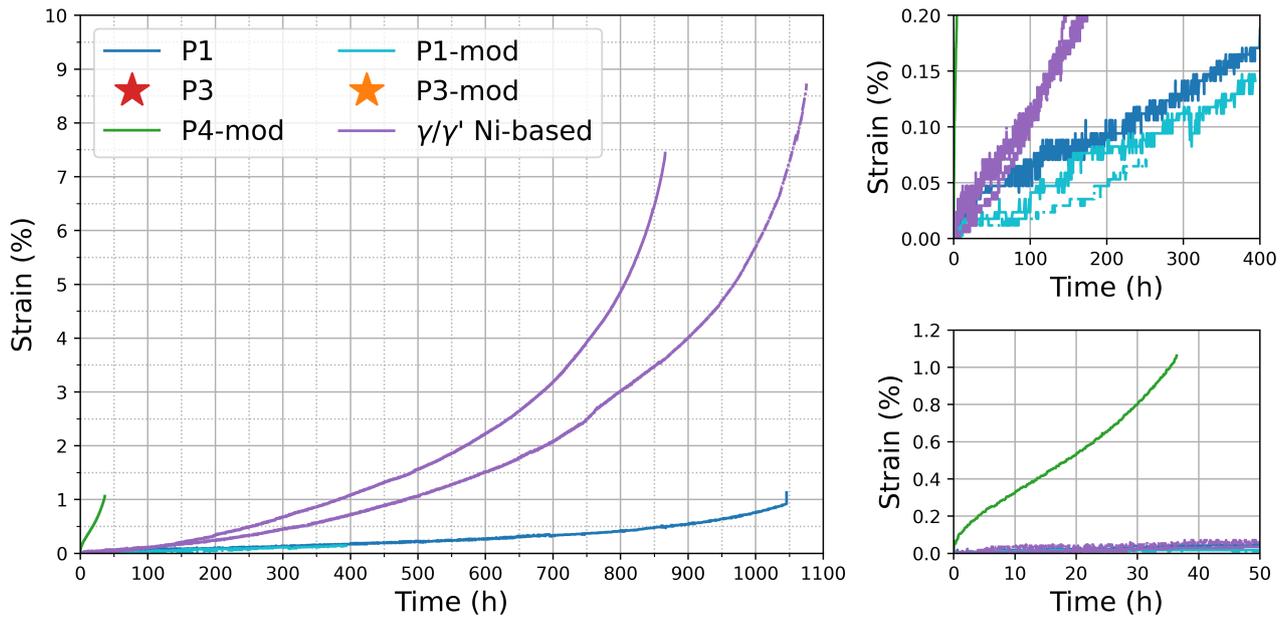


FIGURE 6.28 – Courbes de fluage des différents alliages à 750°C sous 500 MPa. Les étoiles indiquent des ruptures lors de la mise en charge des éprouvettes.

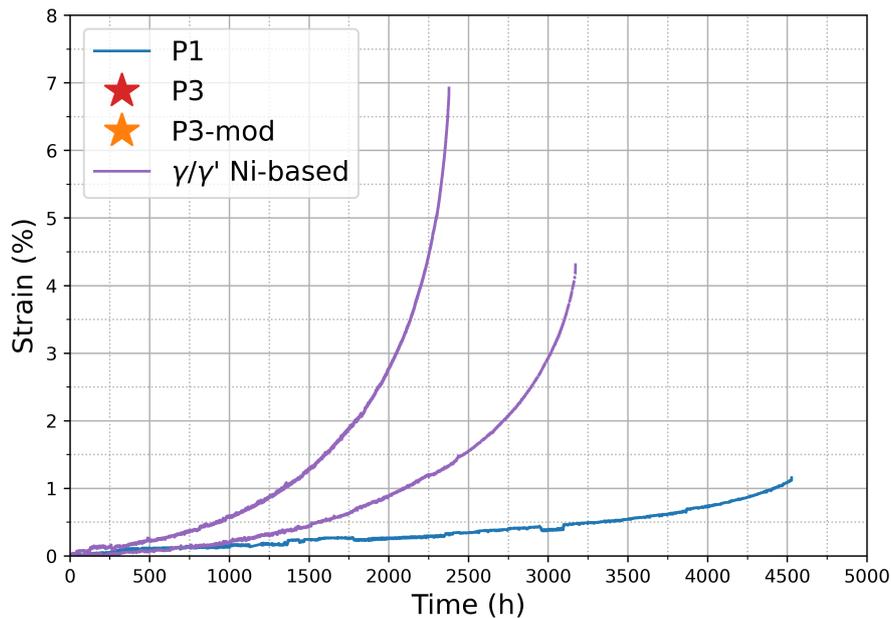


FIGURE 6.29 – Courbes de fluage des différents alliages à 750°C sous 400 MPa. Les étoiles indiquent des ruptures lors de la mise en charge des éprouvettes.

par rapport aux autres alliages PASCo. Toutefois, PASCo-01-mod a une durée de vie inférieure à celle de l'alliage à base de nickel. Ce n'est pas le cas de PASCo-01 qui a une durée de vie similaire à celle du superalliage à base de nickel, malgré une faible déformation à rupture. Une fois encore, les modifications chimiques appliquées réduisent la durée de vie en fluage puisque l'alliage PASCo-01 a rompu au bout de 1046 heures contre une rupture à 256 heures et 394 heures pour l'alliage PASCo-01-mod.

- Les alliages PASCo-03 et -03-mod ont une fragilité exacerbée par rapport à ceux testés à 850°C. La contrainte ayant été augmentée par rapport aux essais à plus haute température, cela mène à la rupture fragile systématique de ces alliages lors de la mise en charge sous 500 MPa, comme

sous 400 MPa.

- L'alliage PASC0-04-mod a une durée de vie et un allongement améliorés par rapport aux alliages PASC0-03 et -03-mod. A nouveau, son allongement est le plus important de tous les alliages PASC0. Sa vitesse de déformation minimale est estimée à  $6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Il faut cependant noter la rupture rapide d'une des éprouvettes à 500 MPa au bout d'environ 10 min après la mise en charge, ce qui montre une certaine fragilité de l'alliage testé dans ces conditions.

En baissant la température, la dépendance de la durée de vie à la taille des grains diminue. Cependant, à 750°C, cette dépendance reste élevée comparé à celle de la phase  $\gamma'$  [134]. A nouveau, il apparaît que les joints de grains des alliages PASC0-03 et -03 mod sont fragiles. L'ajout de bore et de zirconium dans PASC0-04-mod permet d'accroître la résistance des joints de grains, mais les contraintes appliquées restent élevées pour l'alliage PASC0-04-mod. Avec l'augmentation de la teneur en bore pour PASC0-01 et -01-mod et en zirconium dans PASC0-01, la résistance des joints de grains continue d'augmenter *via* un durcissement par solution solide et une précipitation de carbures et borures plus importante, sans pour autant former un film continu de précipités aux joints de grains. A nouveau, l'effet du chrome sur la précipitation  $\gamma'$  n'a pas pu être observé. Les valeurs des caractérisations en fluage sont résumées dans le Tableau 6.8.

Alliage	Temp. (°C)	Contrainte (MPa)	Durée de vie (h)	All. à rupture (%)	$\dot{\epsilon}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
PASC0-01	850°C	200 MPa	330 h	2,3 %	$1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
PASC0-01	850°C	200 MPa	493 h	2,7 %	$8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
PASC0-01-mod	850°C	200 MPa	427 h	1,2 %	$6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
PASC0-01-mod	850°C	200 MPa	360 h	0,8 %	$6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
PASC0-03	850°C	200 MPa	< 1 h	0,4 %	-
PASC0-03	850°C	200 MPa	< 1 h	0,1 %	-
PASC0-03-mod	850°C	200 MPa	9 h	1,1 %	$3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
PASC0-03-mod	850°C	200 MPa	13 h	1,6 %	$3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
PASC0-04-mod	850°C	200 MPa	53 h	10,0 %	$3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
PASC0-04-mod	850°C	200 MPa	46 h	13,8 %	$4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
PASC0-01	750°C	500 MPa	1046 h	1,1 %	$3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
PASC0-01-mod	750°C	500 MPa	394 h	0,1 %	$2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
PASC0-01-mod	750°C	500 MPa	252 h	0,1 %	$2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
PASC0-03	750°C	500 MPa	0 h	-	-
PASC0-03-mod	750°C	500 MPa	0 h	-	-
PASC0-03-mod	750°C	500 MPa	0 h	-	-
PASC0-04-mod	750°C	500 MPa	36 h	1,1 %	$6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
PASC0-04-mod	750°C	500 MPa	< 1 h	0,1 %	-
PASC0-01	750°C	400 MPa	4526 h	1,2 %	$6 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$
PASC0-03	750°C	400 MPa	0 h	-	-
PASC0-03-mod	750°C	400 MPa	0 h	-	-

TABLE 6.8 – Tableau récapitulatif des durées de vie, des allongements à rupture et des vitesses de déformation minimales pour les différentes conditions testées en fluage sur les alliages PASC0.

Les alliages PASC0-03, -03-mod et -04-mod ont un comportement fragile à 750°C. Avec l'augmentation de la température d'essai à 850°C, les alliages PASC0-03 et -03-mod demeurent fragiles, alors que l'alliage PASC0-04-mod devient le plus ductile des alliages testés. Cependant, leurs vitesses de déformation minimales restent très élevées, ce qui mène à de faibles durées de vie. Quant aux alliages PASC0-01 et -01-mod, ils présentent un allongement à rupture faible dans les différentes conditions

testées. Toutefois, leurs vitesses de déformation minimales sont plus faibles que celles du superalliage à base de nickel. Cela met en évidence une bonne résistance des joints de grains couplée à un durcissement structural de la phase  $\gamma'$  efficace.

A travers ces différents essais de fluage, les **modifications des compositions chimiques** se sont avérées être **bénéfiques** pour les alliages. Les **propriétés en fluage** à 850°C ont été **maintenues** avec le nouvel alliage PASCo-01-mod, voire même **améliorées** avec les alliages PASCo-03-mod ou PASCo-04-mod comparé à PASCo-03. Il reste cependant encore des modifications à apporter pour augmenter la durée de vie des alliages PASCo-03-mod et -04-mod à 850°C et 750°C mais aussi celle de PASCo-01-mod à 750°C, en optimisant la précipitation de phases telles que des carbures ou borures. Il faut de plus noter que ces essais ont été conduits avec des alliages élaborés par la voie métallurgie des poudres. Le passage par la fabrication additive pourrait altérer et modifier la présence de phases secondaires, causées notamment par la présence de ségrégations chimiques lors de la solidification. En effet, ces phases issues de la FA ne sont pas affectées par les traitements thermiques et devraient donc subsister dans les alliages jusqu'à l'usinage d'éprouvettes, comme cela a été montré dans le chapitre 3.

## 6.3 ) Couplage avec le contrôle des microstructures

---

---

Les alliages modifiés ont démontré leur intérêt lors de la fabrication additive. Les modifications ont été réalisées avec précaution, ce qui permet à ces alliages de conserver de bonnes propriétés mécaniques à chaud. Bien que la réduction de la fissuration soit flagrante avec les modifications chimiques, il reste encore des fissures dans les BU des alliages modifiés. Pour aller plus loin dans la réduction de la fissuration, des stratégies de lasage différentes de celle en Zigzag à 90° ont été testées sur PASCo-03 et -03-mod. De plus, des ultrasons ont aussi été utilisés lors d'élaboration des alliages modifiés PASCo-01-mod et -03-mod.

### 6.3.1 ) Modification des stratégies de lasage

---

La figure 6.30 montre les stratégies de lasage testées sur les alliages modifiés. La stratégie la plus prometteuse dans le chapitre 5, celle en Oscillation, a été réutilisée. Cependant, elle a dû être légèrement adaptée à cause du changement de la taille de spot laser et donc de débit matière entre la machine AddUp et celle de Poly-Shape. En effet, dans la configuration Oscillation initiale, adaptée aux paramètres de la machine Poly-Shape, le passage à une élaboration chez AddUp provoque des surplus de matière au niveau du recouvrement entre plusieurs bandes. La stratégie est donc toujours composée de 3 bandes mais de largeur réduite à 6 mm avec un espace entre les bandes de 1 mm. La distance pic à pic dans les oscillations d'une bande est maintenue à 2 mm (Figure 6.30 (a)).

Deux nouvelles stratégies en oscillation ont aussi été créées afin d'étudier l'effet des paramètres des bandes : Oscillation à bande réduite (Oscillation B.) et Oscillation avec une distance pic à pic réduite (Oscillation P.P.). Dans le cas de la stratégie en Oscillation B., seule la largeur des bandes a été réduite à 5 mm par rapport à la stratégie initiale (Figure 6.30 (b)). Dans le cas de la stratégie en Oscillation P.P., seule la distance pic à pic a été réduite à 1,4 mm par rapport à la stratégie initiale (Figure 6.30 (c)).

La stratégie en Zigzag à 90°C a elle aussi été reproduite (Figure 6.30 (d)) afin de la modifier. Une nouvelle stratégie en Zigzag avec un dépôt différé en fonction du sens du Zigzag a été testée : tous les cordons d'un même sens, par exemple en bleu, sont déposés, puis sont suivis par le dépôt de tous les cordons du sens opposé, en rouge sur la Figure 6.30 (e). Une dernière stratégie dérivée de la stratégie

en Zigzag à 90° a été testée, elle consiste à laisser un temps de repos de 60 secondes entre chaque couche (non schématisée sur la Figure 6.30).

Les stratégies en oscillation ont pour but d'essayer d'élargir le bain de fusion afin de limiter les gradients thermiques et les contraintes en découplant. Les microstructures attendues sont des microstructures colonnaires à gros grains unidirectionnels selon la direction de fabrication. Quant aux stratégies en Zigzag, elles ont pour but de limiter la fusion de la couche précédente et d'affiner la microstructure, augmentant ainsi le nombre de joints de grains [68].

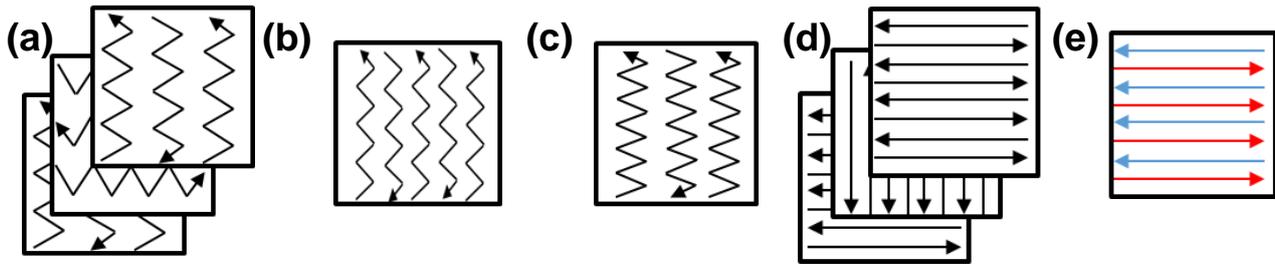


FIGURE 6.30 – Schéma des stratégies de lasage utilisées : (a) Oscillation, (b) Oscillation avec des largeurs de bandes réduites (O.B.), (c) Oscillation avec des distances pic à pic réduites (O.P.P.), (d) Zigzag, (e) Zigzag avec un dépôt en différé selon le sens. La stratégie en Zigzag avec un temps de repos de 60 secondes entre les couches n'a pas été schématisée. Pour les stratégies (b), (c) et (e), une seule couche a été schématisée.

La paramétrie 228 menant au minimum de fissuration a été utilisée sur l'ensemble des BU. Par rapport au chapitre 5, cette paramétrie est moins énergétique que celle employée dans l'optimisation des stratégies chez Poly-Shape (paramétrie 219). Cela devrait mener à moins de fissures avec la stratégie classique en Zigzag, mais cela devrait aussi modifier l'accumulation de chaleur lors de l'élaboration *via* la stratégie en Oscillation, d'où l'intérêt d'optimiser le dimensionnement des bandes d'oscillation (largeur de bande et distance pic à pic). Comme dans le chapitre précédent, on peut noter que les différentes stratégies ont été élaborées avec la même énergie volumique ( $E_V^*$ ).

A nouveau, les différents BU de PASC0-03-mod et certains de PASC0-03 ont été caractérisés en optique pour quantifier la réponse à la fissuration, ainsi qu'en EBSD pour caractériser la microstructure. Les résultats de ces caractérisations ont ensuite été mis en regard avec ceux issus des optimisations des stratégies de lasage de chez Poly-Shape dans la Figure 6.31.

La paramétrie AU-228 est moins énergétique que la paramétrie PS-219, cela entraîne donc une augmentation de la densité et de la longueur totale des HAGB ainsi qu'une réduction de la fissuration, comme vu dans le chapitre 4. De plus, on peut remarquer que les BU de PASC0-03 élaborés chez AddUp semblent prolonger les tendances des BU du même alliage élaborés chez Poly-Shape : plus la densité et la longueur totale des HAGB augmentent, plus la fissuration diminue (excepté le BU en Oscillation de Poly-Shape). Concernant les comparaisons entre PASC0-03 et -03-mod, comme précédemment, l'alliage PASC0-03-mod est moins fissurant que l'alliage PASC0-03 pour toutes les microstructures élaborées à iso-paramétrie.

La stratégie en Zigzag et ses dérivées n'ont pas donné les résultats attendus. En effet, l'introduction d'un temps de repos entre les couches ou d'un dépôt alterné n'a pas permis d'augmenter significativement la densité de HAGB ou leur longueur totale par rapport à la stratégie en Zigzag classique. L'accumulation de chaleur de la paramétrie 228 d'AddUp étant déjà relativement faible, l'introduction de temps de repos dans la stratégie en Zigzag n'a donc vraisemblablement que peu d'effet sur la microstructure. En revanche, ce n'est pas forcément le cas pour une paramétrie plus énergétique où la

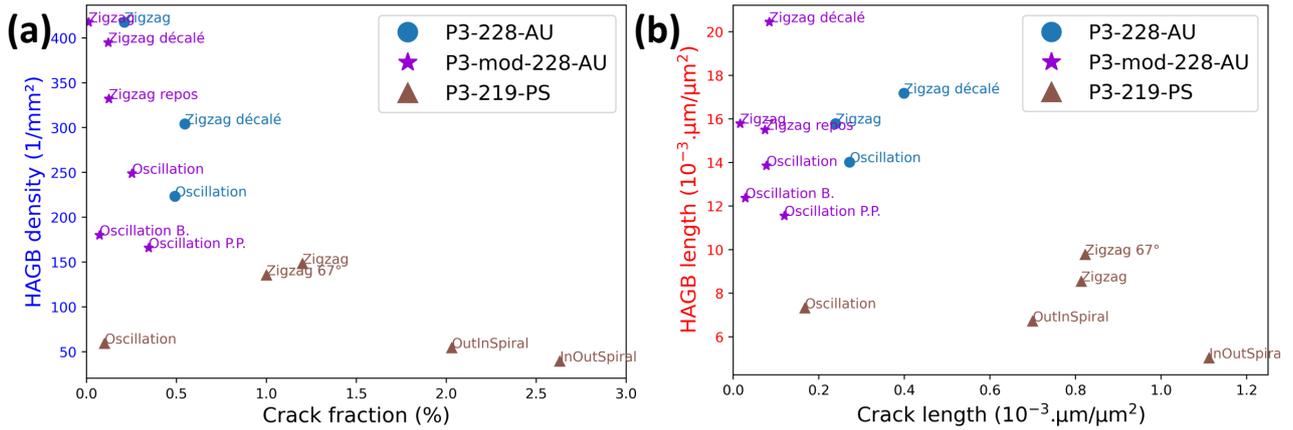


FIGURE 6.31 – Lien entre (a) densité de HAGB, (b) longueur cumulée des HAGB et fissuration pour différents BU issus de différentes stratégies de lasage et de différents jeux de paramètres pour les alliages PASC0-03 et PASC0-03-mod. 228-AU signifie AddUp paramétrie 228 et 219-PS signifie Poly-Shape paramétrie 219.

croissance de la microstructure colonnaire pourrait être stoppée par ces temps de repos et de refroidissement. Par contre, il est à noter que ces stratégies avec une paramétrie peu énergétique peuvent créer des manques de fusion comme c'est le cas notamment dans la paramétrie Zigzag avec un dépôt en différé selon le sens.

Quant aux stratégies en Oscillation, elles se sont révélées moins efficaces que chez Poly-Shape. Le nombre de HAGB et leur longueur sont effectivement réduits par rapport à la stratégie en Zigzag, indiquant une accumulation de chaleur plus importante, néanmoins, la microstructure colonnaire unidirectionnelle n'a pas été obtenue, sans doute à cause de la réduction d'énergie volumique de la paramétrie utilisée (Figure 6.31 et 6.32). Avec la paramétrie AU-228, ces stratégies n'ont pas permis d'améliorer la résistance à la fissuration par rapport la stratégie classique en Zigzag à 90°. Au cours de l'élaboration, l'accumulation de chaleur n'a pas été assez importante dans les BU pour promouvoir un gradient unidirectionnel selon la direction de fabrication.

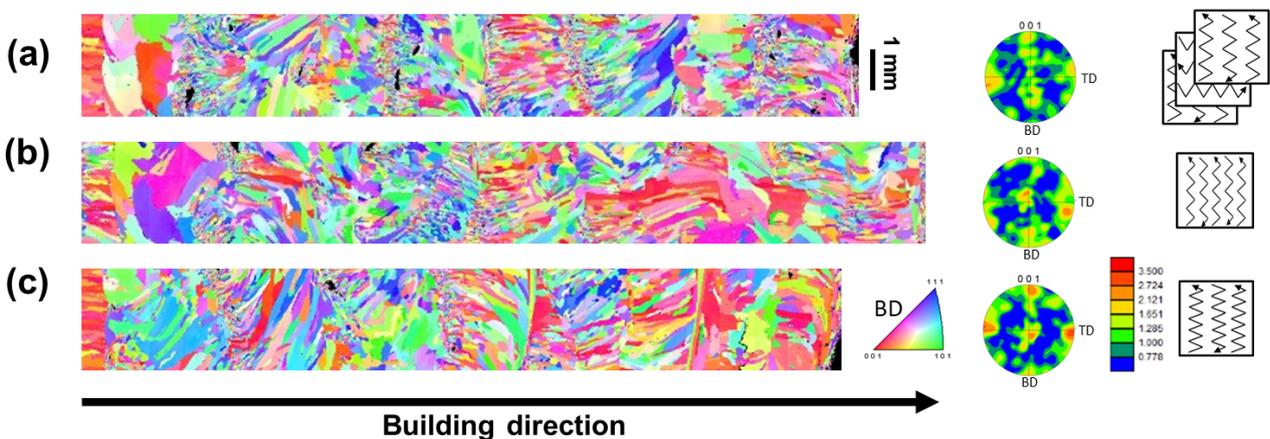


FIGURE 6.32 – Influence des stratégies de lasage sur les figures de pôles inverses selon la direction de fabrication et sur les figures de pôles de bandes centrales de PASC0-03-mod : a) Oscillation, (b) Oscillation avec des largeurs de bandes réduites (O.B.), (c) Oscillation avec des distances pic à pic réduites (O.P.P.) (AddUp, paramétrie 228) (MEB-EBSD).

L'analyse des paramètres morphologiques des microstructures des BU élaborés *via* une stratégie en oscillation est réalisée à partir des bandes de caractérisation EBSD présentées Figure 6.33 :

- Avec la paramétrie 228, il apparaît que la stratégie en Oscillation mène à l'apparition de nombreux manques de fusion. Cela met en évidence un recouvrement non optimal entre les bandes ou une accumulation de chaleur ne permettant pas une fusion suffisante de la couche précédente.
- En diminuant la largeur des bandes avec la stratégie en Oscillation B, les manques de fusion diminuent en taille et en nombre. L'accumulation de chaleur est plus importante, ce qui implique une augmentation de la taille du bain de fusion. La mise en épitaxie est davantage favorisée que dans les autres stratégies, avec des grains qui peuvent croître et traverser plusieurs couches (Figure 6.32 (b)).
- De la même manière, la diminution de la distance pic à pic implique une augmentation de la taille du bain de fusion. Avec la stratégie en Oscillation P.P., des manques de fusion sont toujours observés. Bien que leur nombre et leur fraction restent supérieurs à ceux observés avec la stratégie en Oscillation B, la taille de ceux-ci diminue comparé à la stratégie en Oscillation (Figure 6.33).

L'analyse de ces stratégies montre que le fait de réduire la taille des bandes et la distance pic à pic permet de limiter l'apparition des manques de fusion et d'accroître la mise en épitaxie grâce à l'augmentation de la taille du bain de fusion. La réduction de la taille des bandes semble avoir un effet supérieur à la réduction de la distance pic à pic pour éviter les manques de fusion et accumuler de la chaleur. Ces paramètres doivent être adaptés en fonction de l'énergie volumique de la paramétrie employée, afin de garantir une taille du bain de fusion suffisante permettant de mener à une microstructure colonnaire texturée et unidirectionnelle.

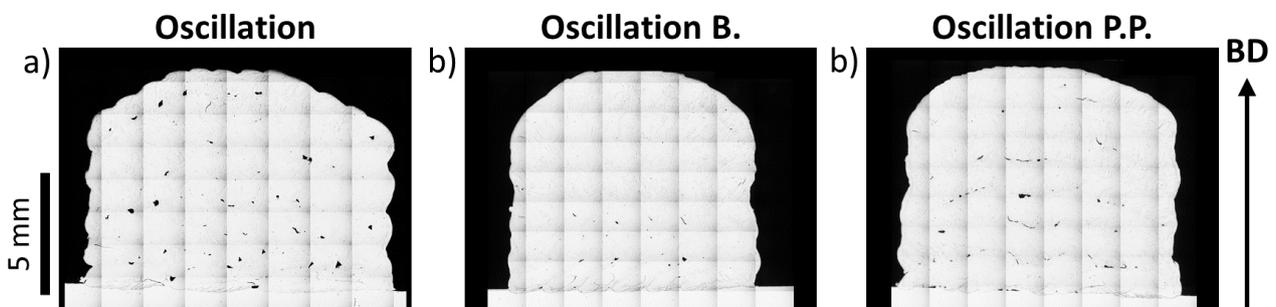


FIGURE 6.33 – Évolution de la quantité de défauts de BU de PASC0-03-mod en fonction des stratégies de lasage : a) Oscillation, (b) Oscillation avec des largeurs de bandes réduites (O.B.), (c) Oscillation avec des distances pic à pic réduites (O.P.P.) (AddUp, paramétrie 228, microscopie optique sans attaque).

Ces stratégies modifiées révèlent la difficulté de transposer des paramètres d'ordre 2, comme la stratégie de lasage, d'une machine à une autre, notamment dans le cas de changements de paramètres intrinsèques, comme la taille de spot laser.

### 6.3.2 ) Traitement ultrasonique *in-situ*

Afin de continuer à éliminer les dernières fissures dans les BU des alliages modifiés, des ultrasons (US) ont été introduits pendant l'élaboration. Un nouveau montage a été utilisé, chez AddUp, avec une nouvelle sonotrode (Figure 6.34). Cette nouvelle sonotrode permet d'obtenir une puissance ultrasonique effective de 165 W avec un mode à 100% d'US à 20 kHz. Des substrats ont été spécialement élaborés avec une face carrée de  $6 \times 6 \text{ cm}^2$  et une épaisseur de 1 cm dont 0,3 cm de revêtement en Stellite

6. Un trou fileté ainsi qu'un épaulement ont été usinés juste en dessous de la zone d'élaboration. Ces caractéristiques permettent de ne pas brider le substrat au plateau et de favoriser une meilleure propagation des ondes. Un nouveau guide d'onde a été usiné suivant les mêmes règles que dans le chapitre précédent.

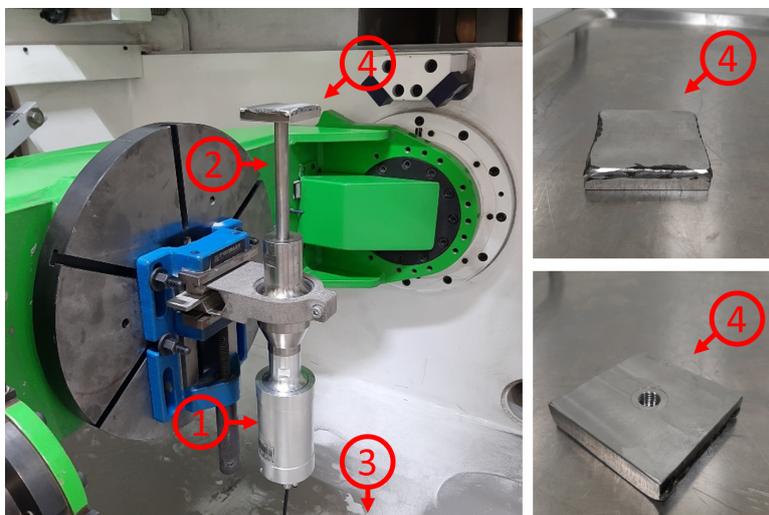


FIGURE 6.34 – Montage de la sonotrode dans la machine DED d'AddUp : 1. sonotrode, 2. guide d'onde en TA6V, 3. générateur et 4. substrat en 316L avec un revêtement de Stellite 6 et un filetage avec épaulement du côté du guide d'onde.

Afin de limiter la fissuration, la paramétrie 228 a été utilisée. Dans ce nouveau montage, l'effet de puits thermique du substrat est diminué comparé aux élaborations sous US de chez Poly-Shape. Toutefois, il a été décidé de ne pas abaisser en conséquence la puissance de la sonotrode et des ultrasons (US). En effet, diminuer encore la puissance du laser, déjà faible pour la paramétrie 228, pourrait mener à des manques de fusion. De plus, il a été constaté que cette puissance permet d'éviter l'apparition d'éjectas.

Les élaborations ont été effectuées sur PASCo-01-mod et PASCo-03-mod et les BU ont été caractérisés en optique (Figure 6.35 et Tableau 6.9). Tous ces résultats présentés sur PASCo-01 sont transposables à PASCo-03.

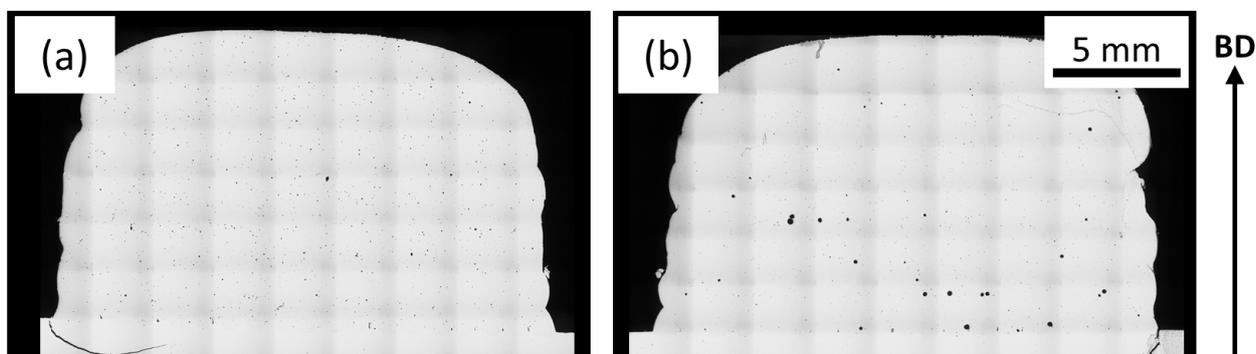


FIGURE 6.35 – Évolution de la quantité de défauts de BU de PASCo-01-mod en fonction de l'application d'un traitement US : (a) sans US et (b) US à 100% (AddUp, paramétrie 228, microscopie optique sans attaque).

Comme dans le chapitre précédent, l'application d'un traitement ultrasonique *in situ* mène à une augmentation de la taille des pores sans pour autant augmenter la porosité (Tableau 6.9). A nouveau,

ces pores sont localisés majoritairement dans les zones où l'amplitude des ondes est maximale, c'est-à-dire proche du substrat. Toutefois, la différence majeure avec le chapitre précédent est l'absence de fissures dans l'alliage original comme modifié. En effet les taux de fissuration et les longueurs de fissures mesurés sont inférieurs aux écarts-type des mesures (0,1 %) : on peut donc considérer ces valeurs comme nulles (Tableau 6.9).

Traitement US	Fissuration (%)	Longueur de fissure ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )	Porosité (%)	Pores $> 100 \mu\text{m}^2$
Aucun	0,02	$1,52 \times 10^{-5}$	0,66	1636
100%	0,02	$2,28 \times 10^{-5}$	0,63	1218

TABLE 6.9 – Comparaison des taux de fissuration et de porosité à iso-jeu de paramètres suite à l'application d'US dans l'alliage PASC0-01-mod (AddUp, paramétrie 228).

Afin d'évaluer l'effet des US sur la germination de grains équiaxes et la rupture de la mise en épitaxie, des analyses EBSD ont suivi les caractérisations optiques (Figure 6.36).

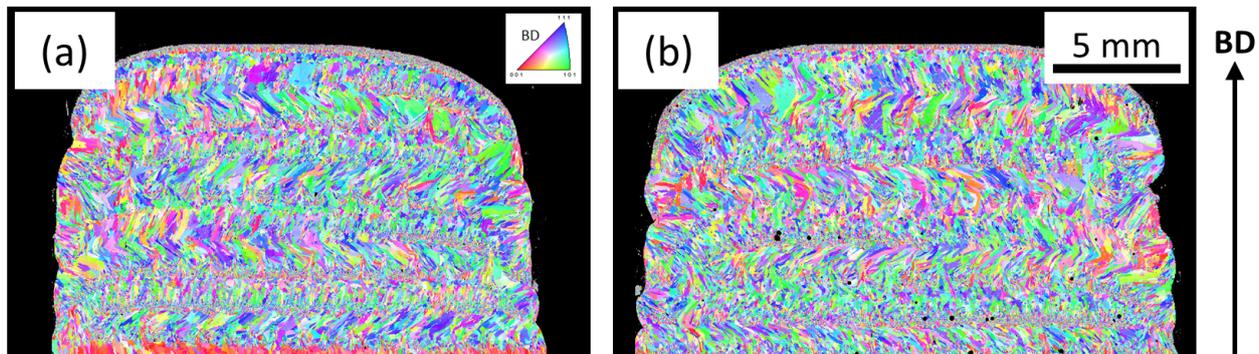


FIGURE 6.36 – Influence de l'application d'un traitement US sur la microstructure brute de FA de PASC0-01-mod : (a) sans US et (b) US à 100% (AddUp, paramétrie 228, IPF selon BD, MEB-EBSD).

Les microstructures des alliages PASC0-01 et PASC0-01-mod apparaissent identiques avec et sans traitement ultrasonique. La paramétrie 228 mène à un affinement important de la microstructure due à sa faible énergie volumique. L'effet des ultrasons est donc minimisé (hormis sur les porosités), étant donné que la microstructure a déjà subi une transition CET importante. De même, sur PASC0-03-mod, la microstructure est conservée avec et sans traitement ultrasonique, la densité de HAGB et leur longueur totale sont similaires (Figure 6.37).

L'accumulation de chaleur est différente entre un montage classique, où le substrat est fixé à un plateau en acier, et montage US. En analysant la Figure 6.37, l'effet de l'accumulation de chaleur du substrat est plus difficile à expliquer. Dans le cas de PASC0-01-mod, avec un montage classique, les BU ont les mêmes densités et longueurs cumulées de HAGB qu'avec le montage US. Dans le cas de PASC0-03-mod, la densité de HAGB est diminuée par deux avec le montage US comparé au montage classique. Une explication est possible :

- Lors de l'élaboration, les US ont un effet faible, mais existant, sur la nucléation de nouveaux grains. Dans le cas de PASC0-03-mod, les US ne sont pas assez puissants comparés à la puissance du laser pour mener à la germination de nouveaux grains. La croissance de grains relativement gros est promue par épitaxie. Cet alliage a un rapport de puissance ultrasonique sur la puissance du laser trop faible pour entraîner une transition CET. De plus, pour PASC0-03-mod, les BU issus du montage US présentent moins de HAGB que le BU du montage classique (Figure 6.31).

Cela est causé par le substrat du montage US qui ne peut pas évacuer la chaleur à cause du guide d'onde isolant, contrairement au montage classique dans lequel le plateau agit comme puits thermique. Dans le cas de PASCo-01-mod, le rapport de puissance est moins élevé que PASCo-03-mod : l'effet des US est donc plus visible sur cet alliage malgré l'isolement du substrat par le guide d'onde. Les BU issus du montage US ont un nombre de HAGB équivalent voire supérieur au BU issu du montage classique.

Du fait du manque de matière pour réaliser des élaborations complémentaires, cette explication ne peut pas être validée. Il faudrait réaliser d'autres BU dans les mêmes conditions pour obtenir plus de statistiques.

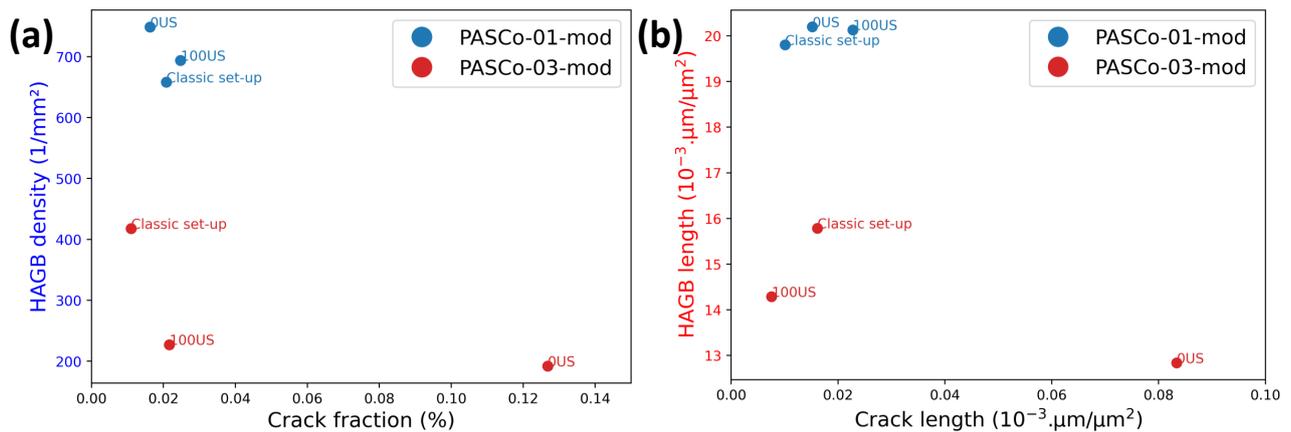


FIGURE 6.37 – Lien entre (a) densité de HAGB, (b) longueur totale des HAGB normalisée et fissuration pour différents BU issus de différents jeux de paramètres d'AddUp de PASCo-03 et PASCo-03-mod.

Avec ou sans l'application d'US, le montage modifié pour le traitement ultrasonique n'affecte pas la microstructure des BU mais il peut affecter leur taux de fissuration. En effet, tous les BU de la Figure 6.37 ont des taux de fissuration inférieurs à la limite de confiance des mesures, sauf le BU de PASCo-03-mod sans US. Ce BU a un taux de fissuration plus élevé que celui élaboré *via* un montage conventionnel. Il apparaît donc que la taille du substrat peut affecter légèrement la fissuration. De plus, à iso-microstructure, les US peuvent réduire la fissuration, comme le montre la réduction de celle-ci entre les BU de PASCo-03-mod à 0 % et 100 % d'US.

L'application d'US avec la paramétrie 228 sur les alliages modifiés ne semble pas nécessaire à la réduction de la fissuration. En effet, ceux-ci présentent des résultats identiques aux mêmes BU avec un montage conventionnel. Les modifications chimiques suffisent à réduire la fissuration de ces alliages.

Cependant, des observations peuvent être tirées de ces mesures :

- Les US provoquent la coalescence des pores en bas de BU où l'amplitude est maximale. La taille des pores augmente sans pour autant faire augmenter la porosité surfacique totale.
- L'application d'US semble être bénéfique pour la réduction de la fissuration même sans transition microstructurale.
- Un rapport maximal de puissance laser sur puissance des ultrasons semble exister pour entamer une transition microstructurale. Ce rapport semble dépendre de la composition chimique des alliages.

## Conclusion du chapitre 6

Grâce aux observations des fissures dans les BU bruts de FA et à l'identification du mécanisme de fissuration, des **modifications chimiques** ont été appliquées aux alliages PASCo afin de **faciliter leur élaboration par FA** tout en **maintenant leurs propriétés à chaud**.

Dans un premier temps, la **résistance à la fragilisation par l'oxygène** a été améliorée dans les alliages PASCo. Un alliage combinant **résistance à l'oxydation** et **stabilité de la microstructure biphasée  $\gamma/\gamma'$**  a été retenu. Cela a permis d'améliorer les propriétés en oxydation lors de la FA et mais aussi après l'élaboration, sans dégrader les propriétés mécaniques.

Grâce à la compréhension du chemin de solidification des alliages, des modifications des **teneurs en éléments mineurs** ont pu être réalisées. Cela a permis de réduire les ségrégations chimiques de ces éléments dans le dernier liquide menant à la **réduction de l'intervalle de température de solidification** des alliages. Ces modifications ont été effectuées en connaissant le rôle de chaque élément mineur dans l'amélioration des propriétés mécaniques à chaud.

Ces modifications ont permis de grandement **réduire la sensibilité** des alliages à la **fissuration en phase liquide** à iso-paramètres procédé comparé aux alliages originaux. En effet, des BU ont pu être élaborés avec des taux de fissuration inférieurs à 0,1 % surfacique **sans modification des microstructures** par rapport aux alliages initiaux (Figure 6.38).

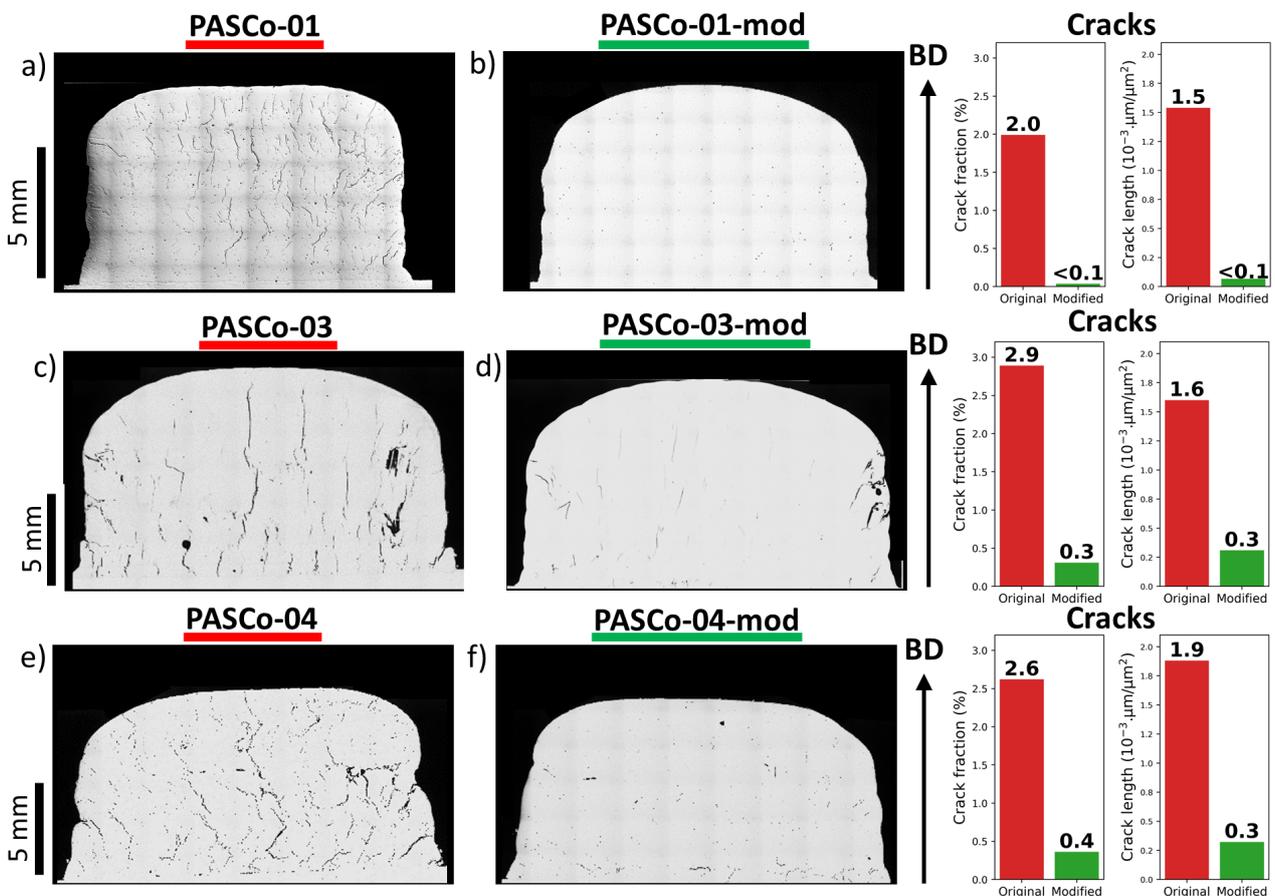


FIGURE 6.38 – Évolution de la résistance à la fissuration par l'optimisation de la composition chimique.

De plus, la **résistance à l'oxydation** et les **propriétés en fluage** ont pu être **maintenues** voire **améliorées** suite à ces modifications. Ces modifications ont mis en évidence le caractère prometteur

des alliages modifiés et notamment de PASCo-01-mod, qui combine une bonne faisabilité par DED à de bonnes propriétés à chaud (Figure 6.39).

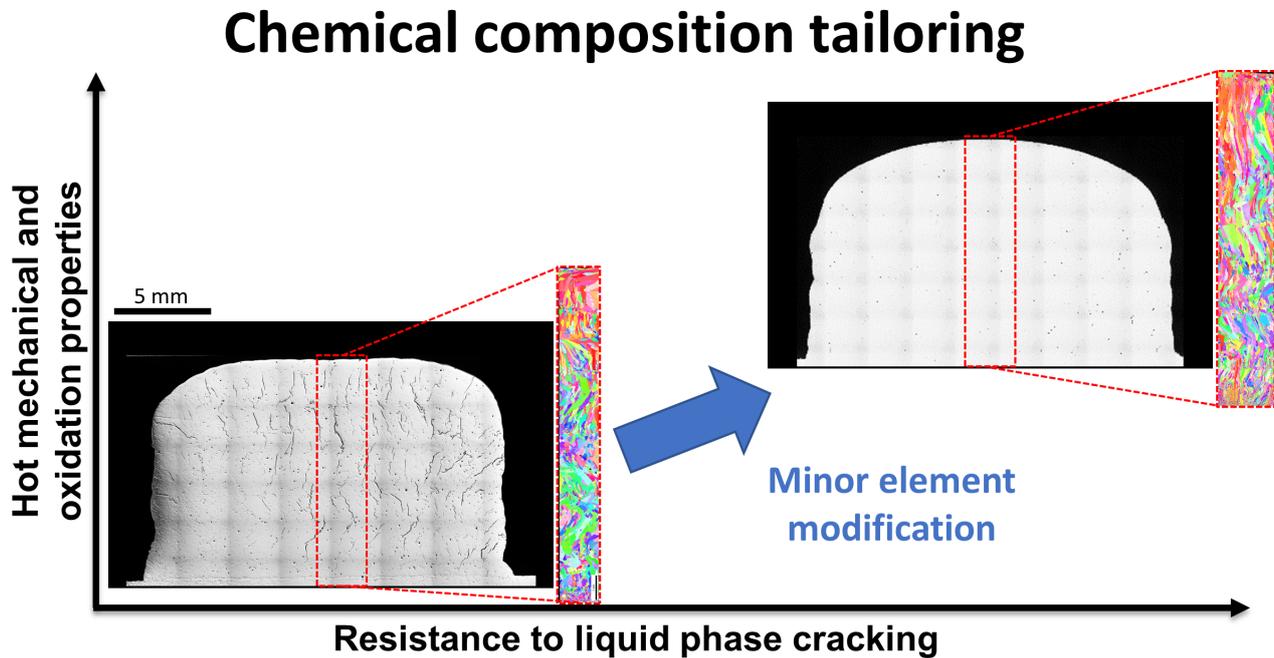


FIGURE 6.39 – Évolution de la résistance à la fissuration par l’optimisation de la composition chimique.

Les optimisations chimiques se sont révélées bénéfiques pour tous les alliages PASCo. Ces ajustements ont permis de **réduire la sensibilité** des alliages à la **fissuration tout en maintenant ou améliorant les propriétés à chaud** des alliages originaux.

---

# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

## Conclusion générale

---

Lors de ce travail de thèse, de nouveaux superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$  ont pour la première fois été élaborés par fabrication additive DED. Les premières élaborations de ces superalliages difficilement soudables ont conduit à l'apparition de nombreuses fissures dans des microstructures caractéristiques de la fabrication additive, colonnaires et texturées à l'état brut de FA. En premier lieu et afin de mettre en œuvre un matériau sain par DED, le mécanisme de fissuration a dû être identifié :

- Pendant la fabrication additive, les poudres projetées sont fondues puis se solidifient rapidement au moment du dépôt. Cette solidification entraîne des **ségrégations chimiques** entre les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques. Ces ségrégations, notamment en éléments mineurs (B, C, Zr, Si), stabilisent le film liquide aux joints des dendrites et des grains, ce qui mène à un **abaissement local** de la température de **solidus**. De plus, ces ségrégations peuvent mener à la **précipitation de phases indésirables** ayant des températures de fusion basses comparées à celle de la matrice  $\gamma$ .
- Lors du cyclage thermique induit par le dépôt multi-couches, des **contraintes thermiques** sont créées en traction comme en compression. Ces contraintes mènent à l'apparition de défauts **lors de la solidification** de l'alliage mais aussi localement **lors de la liquation** (re-fusion) des zones ségréguées ou des phases indésirables. Localement, ces contraintes peuvent dépasser les limites élastiques des zones solidifiées et/ou étirer le film liquide en cours de solidification présent à certains **joints de grains fortement désorientés**. Cela mène à l'apparition de cavités pouvant coalescer et provoquer l'apparition de **fissures**.
- Lors de l'élaboration de nouvelles couches, ces fissures peuvent ensuite se propager en suivant les joints de grains fortement désorientés sous l'effet des contraintes thermiques. De plus, leurs faciès peuvent s'**oxyder** lors du dépôt, fragilisant le matériau en interne au cours de l'élaboration.

Les caractérisations effectuées dans cette thèse ont montré que la sensibilité d'un alliage à la fissuration lors de sa fabrication par le procédé DED dépend 1) de l'**intensité des gradients chimiques** au moment de la solidification, 2) de l'**intensité des déformations thermiques** pendant l'élaboration mais aussi 3) de la **microstructure** qui en résulte. En effet, le phénomène de fissuration est observé uniquement aux joints de grains fortement désorientés.

Dans l'optique de réduire voire de parvenir à éviter complètement la fissuration dans les microstructures brutes de FA, trois voies ont été explorées. Elles visent à agir sur chacune des trois causes

identifiées de la fissuration :

- La première voie explorée vise à **réduire** les **contraintes thermiques** lors du procédé de FA en agissant sur les **stratégies de dépôt**. Plusieurs stratégies de lasage ont donc été testées en DED. Lors de ces essais, la stratégie en oscillation s'est démarquée. Elle permet d'augmenter la taille des bains de fusion, d'orienter les gradients thermiques dans une seule direction et de réduire leur intensité. Cela a permis d'atténuer l'intensité des contraintes thermiques et de grandement réduire la fissuration.
- La seconde voie explorée s'est concentrée sur la **maîtrise de la microstructure** et des **joints de grains fortement désorientés** dans l'état brut de FA. Afin de **répartir** les **contraintes thermiques** et les **solutés** sur une plus grande densité d'interfaces, des **transitions de microstructures colonnaires vers équiaxes** ont été recherchées en jouant uniquement sur les paramètres de premier ordre de la FA (puissance, vitesse d'avance du laser et débit de projection des poudres). La fissuration a pu être réduite, toutefois, cela a mené à l'apparition de manques de fusion. Pour remédier à ces défauts de fusion, des **ultrasons** ont été introduits lors de l'élaboration. Par leur phénomène de cavitation dans le bain liquide, ils ont permis l'augmentation du nombre de sites de nucléation, l'apparition de bandes de grains équiaxes et une rupture de l'épitaxie inter-couche des grains. A nouveau la sensibilité de la microstructure à la fissuration a été réduite.
- La dernière voie explorée s'est orientée sur la **modification des compositions chimiques** afin de **réduire** les **ségrégations en éléments mineurs** et d'augmenter la **résistance à l'oxydation** des alliages. Ces modifications ont été effectuées en connaissant le chemin de solidification des alliages et ont été adaptées afin de ne pas impacter les propriétés mécaniques à chaud. Cette voie a conduit aux résultats les plus prometteurs puisque la réduction de la fissuration s'est produite indépendamment de la microstructure brute de FA ou des contraintes thermiques.

En parallèle, des études ont été conduites sur l'application de traitements thermiques post-FA. Les traitements appliqués ont permis d'homogénéiser les alliages mais aussi de recristalliser la microstructure et d'optimiser la précipitation  $\gamma'$ . Il s'est avéré que les traitements thermiques permettent d'homogénéiser chimiquement le matériau, de recristalliser structure granulaire et de mener à la précipitation de la phase durcissante  $\gamma'$  *via* des revenus de vieillissement identiques à ceux de la voie métallurgie des poudres. La **dépendance** de la microstructure à la **méthode d'élaboration** a pu être **effacée** grâce l'application de traitements thermiques adéquats.

Ces conclusions sur les traitements thermiques ont permis d'envisager l'étude des superalliages chimiquement modifiés pour la FA *via* la voie métallurgie des poudres. Cette voie d'élaboration a permis d'étudier les propriétés mécaniques en fluage des alliages sans être tributaire des fissures issues de la FA. Les résultats de la campagne de fluage ont montré que les **modifications chimiques** menant à une **réduction de la fissuration** en FA ont permis de **conserver** voire même d'**améliorer** les **propriétés mécaniques** originelles des alliages.

Ces différentes voies explorées pour réduire la sensibilité à la fabrication par DED des superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$  ont permis d'**élargir** leur **gamme de fabricabilité**. Les alliages ont pu être élaborés par FA en adaptant les paramètres procédé ou les montages industriels. Ces modifications ouvrent la voie à l'amélioration de la fabricabilité de nombreux alliages difficilement soudables. De plus, une méthode basée sur la caractérisation fine du chemin de solidification a été mise en place visant à diminuer la sensibilité à la fissuration d'alliages non soudables lors de la FA. Grâce à celle-ci, de

nouveaux alliages ont été optimisés pour la FA, leur conférant une large gamme de fabricabilité par DED tout en présentant des caractéristiques mécaniques prometteuses.

## Perspectives

---

Le travail mené sur ces nouveaux alliages à base de cobalt a ouvert la voie à plusieurs perspectives d'amélioration.

Lors des élaborations DED, les différents échantillons ont été différenciés en termes d'énergie. Suite aux observations, il s'est avéré que les propositions de formules trouvées dans la littérature sont insatisfaisantes pour caractériser entièrement les microstructures et les sensibilités à la fissuration des différents échantillons. Une nouvelle formule pour le calcul des **énergies volumiques** ( $E_V^*$ ) a été proposée sur la base de la caractérisation des mono-cordons. Toutefois, cette énergie n'a pas pu être reliée aux paramètres procédé d'ordre 1 (puissance laser, vitesse d'avance de la buse, débit des poudres projetées, ...). Un premier axe d'amélioration pourrait être de **relier cette énergie aux paramètres procédé** afin de faciliter son utilisation par des industriels. De plus, pour des stratégies de lasage différentes à iso-paramétrie, cette énergie  $E_V^*$  ne permet pas de différencier des échantillons 3D. Un second axe d'amélioration pourrait être de compléter la formule de l'énergie volumique par un **facteur prenant en compte les stratégies de dépôt**. Par exemple, ce facteur pourrait être défini à partir d'un temps de dépôt par unité de surface caractéristique en fonction de la stratégie utilisée.

Lors de cette thèse, des outils ont été utilisés pour prédire les ségrégations chimiques lors de la solidification, les évolutions microstructurales ou thermiques lors de l'élaboration. Suite aux comparaisons avec les caractérisations expérimentales, il ressort que ces outils nécessitent une **recalibration** afin de prédire au mieux la réalité.

L'utilisation des **bases de données de Thermo-Calc** a révélé des **limitations** pour permettre une prédiction correcte des ségrégations lors de la solidification ou de l'évolution des phases à l'équilibre. Ces bases de données nécessitent d'être confrontées à un plus grand nombre de données expérimentales pour être consolidées. Elles doivent notamment être complétées sur les points suivants :

- Lors de la simulation du chemin de solidification de Scheil, les ségrégations prédites dans le liquide ne sont pas toujours proches de la réalité. Il s'est avéré que Thermo-Calc ne prédit pas correctement la répartition d'une grande partie des éléments majeurs des superalliages à base de cobalt (principalement Ni, Al, W). Quant aux éléments mineurs, leur ségrégation semble correcte mais elle est largement surestimée dans certains cas (B, Si).
- Lors de la solidification, les phases précipitant comme les carbures, les borures ou les oxydes sont souvent bien prédites dans le système final, tout comme leur composition, mais leur température d'apparition est sous-estimée dans le cas des oxydes.
- Pour les prédictions à l'équilibre, les simulations sont proches de la réalité pour des alliages modèles ou peu complexes mais elles s'en éloignent lorsque le nombre d'éléments augmente, notamment pour les éléments mineurs. De plus, à l'équilibre, la composition des borures ou des carbures est rarement exacte.

Les **cartes de transitions colonnaires vers équiaxes** ont été utilisées à partir de données de la littérature sur des superalliages à base de nickel. Les frontières de ces cartes **nécessitent d'être re-**

**déterminées** pour les superalliages à base de cobalt. Une voie d'obtention des frontières des domaines microstructuraux est proposée en Annexe (A1.5). Pour les améliorer, il faudrait continuer l'élaboration d'échantillons 3D avec des paramétries variées pour être capable de fixer les limites des cartes.

Le **plugin de simulation thermique** implémenté sous Z-set est issu d'une thèse précédente réalisée à l'ONERA. Ce plugin pourrait encore être amélioré afin de limiter les temps de calcul qui peuvent prendre plusieurs jours voire plusieurs semaines pour l'élaboration d'un échantillon 3D. De plus, un **calibrage** plus précis des champs thermiques est nécessaire lors de l'élaboration multi-couche. Il serait intéressant, avec ce plugin, de **coupler** les champs de **températures** et les gradients thermiques avec **déformations** thermiques. Cela pourrait permettre de prédire les zones les plus sensibles à l'apparition de fissures en fonction des stratégies de lasage. Un autre axe d'amélioration pourrait être, grâce aux grandeurs thermiques (gradients thermiques et vitesses de croissance des grains), de **prédire la microstructure** la plus probable en chaque point du BU ainsi que son orientation privilégiée. Dans un cas idéal, le couplage thermo-mécanique avec une prédiction de la microstructure grossière pourrait permettre de prédire les gammes de fabricabilité des alliages ou même aider à la création de nouvelles stratégies de lasage.

Lors des caractérisations des microstructures issues de la FA et traitées thermiquement, des arrangements particuliers de précipitations  $\gamma'$  ont été observés. Un mécanisme a été proposé pour expliquer leur présence malgré un traitement à une température supersolvus. Toutefois, ce mécanisme reste à valider, en menant des caractérisations plus approfondies, et plus fines, des contraintes résiduelles mais aussi des gradients chimiques. Suite à ces approfondissements, les températures de traitements et les temps pourraient être ajustés.

Avec les différentes élaborations réalisées lors de ce travail de thèse, il s'est avéré que **certains paramètres procédé** n'ont pas donné les résultats escomptés. Certains paramètres ont donc encore besoin d'**ajustements** pour profiter au maximum de leurs bénéfices.

Les paramètres de la stratégie en oscillation nécessitent plus d'essais pour optimiser le dépôt et limiter les manques de fusion ou les sur-épaisseurs. Cela peut notamment être réalisé en faisant varier les largeurs de bandes et les distances pic à pic à iso-paramétrie. Cette stratégie semble prometteuse et pourrait créer un effet similaire au préchauffage lors du DED améliorant l'élaboration d'alliages difficilement soudables.

Les élaborations sous traitement ultrasonique doivent encore être approfondies à travers un plus grand nombre d'essais pour maîtriser l'effet des ultrasons sur la germination de nouveaux grains. Il faudrait explorer une plus large gamme de paramètres procédé et de puissances ultrasoniques. Cela permettrait de déterminer le rapport entre la puissance ultrasonique et la puissance laser optimale pour chaque alliage.

Grâce aux différentes optimisations chimiques effectuées dans les superalliages à base de cobalt, la gamme de fabricabilité a été grandement étendue. Toutefois, les **modifications chimiques** peuvent encore être améliorées afin d'**accroître la résistance à chaud** des alliages. Des recherches supplémentaires sont nécessaires sur les modifications chimiques des éléments mineurs et leurs effets en **oxydation**. En effet, ces éléments semblent influencer sur la tenue et la protection de la couche d'oxydes. De plus afin d'améliorer la **résistance mécanique à chaud**, l'optimisation des teneurs en éléments mineurs doit être poursuivie, même si cela implique de réduire la gamme de paramétries menant à des

alliages sains. C'est par exemple le cas de l'alliage PASCo-01-mod, qui a été optimisé pour la FA mais dont la résistance mécanique à chaud peut encore être améliorée.



## ANNEXES

### A1.1 ) Premières paramétries des mono-cordons

Pour les élaborations des premiers mono-cordons, les puissances ont été balayées de 1200 W à 2000 W par incrément de 100 W et les vitesses de 600 mm/min à 1200 mm/min par incrément de 100 mm/min :

Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)
1200	600	12	3
1300	600	12	3
1400	600	12	3
1500	600	12	3
1600	600	12	3
1700	600	12	3
1800	600	12	3
1900	600	12	3
2000	600	12	3
1200	700	12	3
1300	700	12	3
1400	700	12	3
1500	700	12	3
1600	700	12	3
1700	700	12	3
1800	700	12	3
1900	700	12	3
2000	700	12	3
1200	800	12	3
1300	800	12	3
1400	800	12	3
1500	800	12	3

TABLE A1.1 – Jeux des paramètres DED utilisés pour les élaborations des premiers mono-cordons chez Poly-Shape (partie 1).

Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)
1600	800	12	3
1700	800	12	3
1800	800	12	3
1900	800	12	3
2000	800	12	3
1200	900	12	3
1300	900	12	3
1400	900	12	3
1500	900	12	3
1600	900	12	3
1700	900	12	3
1800	900	12	3
1900	900	12	3
2000	900	12	3
1200	1000	12	3
1300	1000	12	3
1400	1000	12	3
1500	1000	12	3
1600	1000	12	3
1700	1000	12	3
1800	1000	12	3
1900	1000	12	3
2000	1000	12	3
1200	1100	12	3
1300	1100	12	3
1400	1100	12	3
1500	1100	12	3
1600	1100	12	3
1700	1100	12	3
1800	1100	12	3
1900	1100	12	3
2000	1100	12	3
1200	1200	12	3
1300	1200	12	3
1400	1200	12	3
1500	1200	12	3
1600	1200	12	3
1700	1200	12	3
1800	1200	12	3
1900	1200	12	3
2000	1200	12	3

TABLE A1.2 – Jeux des paramètres DED utilisés pour les élaborations des premiers mono-cordons chez Poly-Shape (partie 2).

## A1.2 ) Paramétries DED de Poly-Shape et d'AddUp

Référence	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)	Préchauffage
P1-WP	2000	900	12	3	-
P1-P	2000	900	12	3	450°C
P2-WP	1900	1000	12	3	-

TABLE A1.3 – Jeux des paramètres DED utilisés chez Poly-Shape sur les premières élaborations des BU des superalliages PASC0-01 et PASC0-02.

Entreprise	Référence	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)
Poly-Shape	201-AU	188	375	5	1,6
Poly-Shape	202-PS	250	375	5	1,6
Poly-Shape	203-PS	313	375	5	1,6
Poly-Shape	204-PS	375	375	5	1,6
Poly-Shape	205-PS	438	375	5	1,6
Poly-Shape	206-PS	500	375	5	1,6
Poly-Shape	207-PS	563	375	5	1,6
Poly-Shape	208-PS	625	375	5	1,6
Poly-Shape	209-PS	688	375	5	1,6
Poly-Shape	210-PS	750	375	5	1,6
Poly-Shape	211-PS	300	600	8	1,6
Poly-Shape	212-PS	400	600	8	1,6
Poly-Shape	213-PS	500	600	8	1,6
Poly-Shape	214-PS	600	600	8	1,6
Poly-Shape	215-PS	700	600	8	1,6
Poly-Shape	216-PS	800	600	8	1,6
Poly-Shape	217-PS	900	600	8	1,6
Poly-Shape	218-PS	1000	600	8	1,6
Poly-Shape	219-PS	1100	600	8	1,6
Poly-Shape	220-PS	1200	600	8	1,6
Poly-Shape	221-PS	200	400	8	1,6
Poly-Shape	222-PS	267	400	8	1,6
Poly-Shape	223-PS	334	400	8	1,6
Poly-Shape	224-PS	400	400	8	1,6
Poly-Shape	225-PS	467	400	8	1,6
Poly-Shape	226-PS	534	400	8	1,6
Poly-Shape	227-PS	600	400	8	1,6
Poly-Shape	228-PS	667	400	8	1,6
Poly-Shape	229-PS	734	400	8	1,6
Poly-Shape	230-PS	800	400	8	1,6
Poly-Shape	231-PS	867	400	8	1,6

TABLE A1.4 – Jeux des paramètres DED utilisés chez Poly-Shape.

Entreprise	Référence	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Débit matière (g/min)	Taille de spot (mm)
AddUp	208-AU	977	586	7,8	2
AddUp	209-AU	1075	586	7,8	2
AddUp	219-AU	1719	938	12,5	2
AddUp	227-AU	939	625	12	2
AddUp	228-AU	1043	625	12	2
AddUp	229-AU	1147	625	12,5	2
AddUp	231-AU	1355	625	12,5	2

TABLE A1.5 – Jeux des paramètres DED utilisés chez AddUp.

### A1.3 ) Énergie volumique $E_V^*$

L'énergie  $E_V^*$  est utilisée pour décrire l'énergie reçue par les alliages lors de l'élaboration DED. Les énergies  $E_V^*$  ont été calculées pour les paramètres de Poly-Shape (Tableau A1.6) :

Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )	Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )	Réf.	$E_V^*$ (J/mm <sup>3</sup> )
201-PS	-	211-PS	-	221-PS	-
202-PS	-	212-PS	-	222-PS	-
203-PS	-	213-PS	60	223-PS	-
204-PS	68	214-PS	64	224-PS	-
205-PS	84	215-PS	68	225-PS	58
206-PS	88	216-PS	66	226-PS	62
207-PS	84	217-PS	71	227-PS	64
208-PS	79	218-PS	76	228-PS	68
209-PS	84	219-PS	79	229-PS	61
210-PS	87	220-PS	79	230-PS	65

TABLE A1.6 – Énergies volumiques  $E_V^*$  mesurées sur des mono-cordons du superalliage PASC0-01 en fonction des jeux de paramètres DED.

Ces tendances ont été transférées aux paramètres de chez AddUp. D'une manière générale, les énergies évoluent de la façon suivante dans les séries des jeux de paramètres :

- $E_V^*(201) < E_V^*(202) < \dots < E_V^*(210)$  donc  $E_V^*(208) < E_V^*(209)$
- $E_V^*(211) < E_V^*(212) < \dots < E_V^*(220)$
- $E_V^*(221) < E_V^*(222) < \dots < E_V^*(231)$  donc  $E_V^*(228) < E_V^*(229) < E_V^*(231)$

Pour un même indice  $i$  allant de 1 à 10, l'énergie évolue de la façon suivante entre les séries des jeux de paramètres :

- $E_V^*(22i) < E_V^*(21i) < E_V^*(20i)$  donc  $E_V^*(229) < E_V^*(219) < E_V^*(209)$

Les paramètres les plus utilisés dans le manuscrit peuvent être classés par énergie comme-suit :

$$E_V^*(228) < E_V^*(229) < E_V^*(231) < E_V^*(219) < E_V^*(208) < E_V^*(209) < E_V^*(P1 - WP)$$

## A1.4 ) Influence du substrat sur les dépôts

Lors de la FA, un substrat est nécessaire pour l'élaboration des échantillons. Afin de déposer les poudres fondues des alliages PASCo, un substrat en acier 316L de 10 mm d'épaisseur a initialement été utilisé. L'acier 316L est majoritairement composé de chrome, nickel, molybdène et carbone. Cependant, comme expliqué dans le chapitre 3, le dépôt de chaque nouvelle couche induit la dilution d'une fraction de la précédente. Dans le cas de la première couche déposée, c'est le substrat qui est partiellement fondu. Or ce substrat en acier présente une composition différente de celle du superalliage, ce qui entraîne une modification de la composition chimique du superalliage dans les premières couches. Afin d'estimer la zone d'influence du substrat en acier 316L, des analyses chimiques en EDS et WDS ont été conduites. Un profil de concentration chimique a été mesuré sur les paramètres les plus énergétiques de PASCo-01 (Poly-Shape, P1-WP, 2000 W, 900 mm/min, 12 g/min). Cela permet de caractériser l'influence du substrat sur l'échantillon ayant la plus forte dilution et de connaître ainsi la limite maximale de diffusion du substrat. Lors de la solidification, des ségrégations apparaissent entre les cœurs et les espaces interdendritiques, afin de réaliser des mesures comparables, les pointés d'analyse chimique ont toujours été effectués dans les cœurs de dendrites (Figure A1.1).

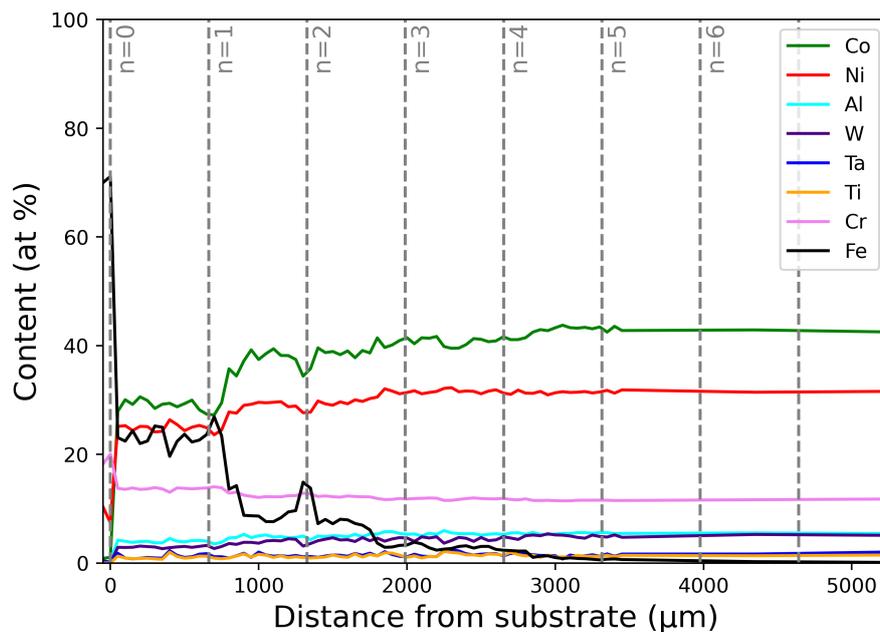


FIGURE A1.1 – Profils de concentration chimique mesurés par EDS/WDS dans l'alliage PASCo-01 en fonction de la distance au substrat en 316L (Poly-Shape, 2000 W, 900 mm/min, 12 g/min) .

A partir de ces analyses, il ressort que le substrat influence la composition de l'alliage jusqu'à 3 mm au dessus de l'interface entre le substrat en 316L et le dépôt en superalliage. Cela est visible notamment sur les évolutions de concentration en fer puisque cet élément n'est présent que dans l'acier 316L. Dans le cas de la paramétrie utilisée, cela revient à une diffusion du fer originaire du substrat jusqu'à la 4<sup>e</sup> couche. Ces mesures nous permettent de fixer une limite en dessous de laquelle les observations microstructurales sont influencées par des modifications chimiques induites par le substrat.

Afin de limiter l'interaction entre l'acier 316L et les superalliages lors de la FA par DED chez AddUp, un revêtement en Stellite 6 de 2 mm a été appliqué sur les substrats en acier. La composition de la Stellite 6 se rapproche de celle des alliages PASCo puisqu'elle dispose d'une base en cobalt, ce qui permet de limiter les modifications chimiques liées à la dilution. En effet, la Stellite 6 est un alliage

à base cobalt composé majoritairement de chrome, tungstène et carbone. Les mêmes analyses ont été conduites sur l’alliage PASCo-03 élaboré avec la paramétrie 219 (Figure A1.2). Cette paramétrie est celle menant au plus fort taux de dilution et à la plus forte mise en épitaxie dans l’alliage PASCo-03 réalisé chez AddUp, toutefois elle reste moins énergétique que précédemment.

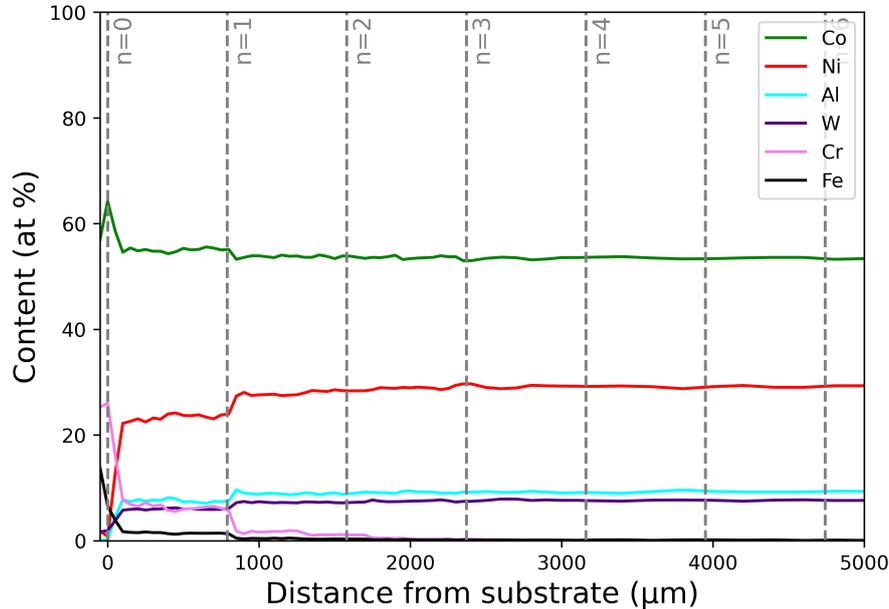


FIGURE A1.2 – Profils de concentration chimique mesurés par EDS/WDS dans l’alliage PASCo-03 en fonction de la distance au revêtement en Stellite 6 du substrat en 316L (AddUp 1719 W, 938 mm/min, 12.5 g/min) .

Le revêtement en Stellite permet de limiter la diffusion du fer. Cependant, ce dépôt de Stellite a été effectué par dépôt de matière fondue puis surfacé, ce qui a aussi engendré la dilution du fer de l’acier 316L dans la Stellite 6 lors du dépôt du revêtement. On retrouve donc dans le superalliage des éléments originaires à la fois du revêtement en Stellite (chrome) mais aussi du substrat en acier 316 (fer). Cependant, du fait de la composition du revêtement, plus proche des superalliages PASCo que du 316L, et d’un jeu de paramètres moins énergétique, la zone d’influence du substrat est fortement réduite. On peut considérer qu’à partir de 1,5 mm soit la 2<sup>e</sup> couche, le substrat n’influe plus sur la composition chimique du BU.

Conformément à la première mesure, nous nous placerons toujours **au dessus de la zone d’influence du substrat** pour des **caractérisations poussées**, des **prélèvements** ou des **usinages** d’échantillons.

## A1.5 ) Obtention des valeurs intrinsèques des cartes de solidification des alliages PASCo

Comme expliqué dans le chapitre 5 paragraphe 5.1.2, les frontières des domaines des cartes CET utilisées dans cette étude ne sont pas exactement celles des alliages PASCo. Cependant, les différentes élaborations et caractérisations présentées dans ce chapitre pourraient aider à l’établissement de frontières plus adaptées [161]. Les paragraphes suivants présentent des voies d’obtention des valeurs intrinsèques des cartes de solidification des alliages PASCo.

Le nombre de sites de nucléation par unité de volume ( $N_0$  en  $m^{-3}$ ) peut être extrait de caracté-

risations expérimentales afin d'être calibré pour chaque alliage [161, 170, 171]. Ce nombre dépend du rayon des grains équiaxes ( $r$  en m) présents dans la microstructure et de la fraction volumique des grains équiaxes ( $\phi$ ) (Équation A1.1) [170].

$$\phi = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 N_0\right) \quad \implies \quad N_0 = -\frac{3}{4\pi r^3} \ln(1 - \phi) \quad (\text{A1.1})$$

La fraction surfacique et le rayon moyen des grains équiaxes ont été estimées à partir des microstructures des BU bruts de FA et un critère de circularité, ce qui permet d'obtenir une estimation des taux de nucléation (Table A1.7).

Alliage	Paramétrie BU	$\phi$	$r_{\text{moyen}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$N_0$ ( $\text{m}^{-3}$ )
PASCo-01	209-ZigZag90°	0,46	35	$3 \times 10^{12}$
PASCo-01	219-ZigZag90°	0,41	32	$4 \times 10^{12}$
PASCo-01	229-ZigZag90°	0,49	18	$28 \times 10^{12}$
PASCo-01	219-US + 0US	0,38	22	$1 \times 10^{13}$
PASCo-01	219-US + 80US	0,44	16	$3 \times 10^{13}$
PASCo-03	219-ZigZag90°	0,28	47	$8 \times 10^{11}$
PASCo-03	219-ZigZag67°	0,29	52	$6 \times 10^{11}$
PASCo-03	219-Oscillation	0,10	49	$2 \times 10^{11}$
PASCo-03	219-InOutSpiral	0,04	29	$4 \times 10^{11}$
PASCo-03	219-OutInSpiral	0,16	56	$2 \times 10^{11}$

TABLE A1.7 – Évolution du taux de nucléation en fonction des paramètres utilisés lors de l'élaboration DED (Poly-Shape).

A partir de ces mesures expérimentales, il apparaît que le taux de nucléation des superalliages à base de cobalt *via* la méthode d'élaboration DED se situe aux alentours de  $10^{11}$ - $10^{13}$  nucléi/ $\text{m}^3$ . Cet ordre de grandeur est le même que celui obtenu par Plotkowski *et al.* dans le cas de l'élaboration de l'IN718 par EBM [171]. On peut remarquer que pour toutes les microstructures étudiées, la fraction surfacique de grains équiaxes moyenne mesurée mène toujours au domaine mixte des cartes CET ( $\phi \in [0,0066 ; 0,49]$ ).

On peut cependant mettre en doute ces valeurs de  $N_0$ . En effet, dans le cas des BU en Oscillation ou en Spirale, les valeurs de  $\phi$  sont élevées et peuvent être altérées du fait de la mesure de caractéristiques morphologiques 3D (sphéricité) sur des cartes IPF en 2D. De plus, les mesures ont été conduites sur les bandes centrales sans prendre en compte le fait que des grains soient en bord de carte afin de ne pas diminuer le nombre de grains pris en compte. Cela peut mener à des erreurs de classement des grains mais cela permet de comparer les mesures des différentes bandes. En effet, une très grande partie des gros grains des bandes des stratégies en Oscillation et en Spirales sont en contact des bords. La non-prise en compte de ces grains touchant les bords n'aurait pas permis de calculer les grandeurs thermiques des stratégies en Oscillation et en Spirales.

A partir des valeurs du nombre de sites de nucléation, on peut ensuite recalibrer les frontières de domaines et ainsi estimer les valeurs matériaux  $n$  et  $a$  en concordance avec les BU caractérisés dont les domaines ne varient pas en fonction de ces grandeurs. Cela pourrait notamment être fait en mesurant les fractions de grains équiaxes en 3 dimensions ou sur de plus grandes zones afin de limiter les erreurs sur l'obtention de  $N_0$ . Quant aux paramètres matériaux, il faudrait balayer une gamme plus large de gradients thermiques et de vitesses de solidification afin d'établir clairement les limites des domaines.



---

## COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS

---

---

### A2.1 ) Communications orales

---

- **Journée des doctorants 2020**, Châtillon, France, *Poster*.
- **Journée des doctorants 2021** puis **2022**, Châtillon, France, *Communication orale*.
- **EUROMAT 2021**, initialement Graz, Autriche, puis passage en virtuel, *Communication orale*, T. Froeliger\*, L. Toulbi, D. Locq, E. Chauvet, A. Ferrandez, R. Dendievel, « Microstructure characterizations and cracking behaviour of cobalt-based superalloys during directed energy deposition ».
- **Euro PM 2021**, initialement Lisbonne, Portugal, puis passage en virtuel, *Communication orale*, T. Froeliger\*, L. Toulbi, D. Locq, E. Chauvet, A. Ferrandez, R. Dendievel, « Assessment Of New Crack Reduction Strategies For Cobalt Based Superalloys Processed By Directed Energy Deposition ».
- **MS&T 2021**, initialement Columbus, États-Unis, puis passage en virtuel, *Communication orale*, T. Froeliger\*, L. Toulbi, D. Locq, E. Chauvet, A. Ferrandez, R. Dendievel, « Assessment Of New Crack Reduction Strategies For Cobalt Based Superalloys Processed By Directed Energy Deposition ».
- **Journée Thématique F2M, 2022**, Avancées dans le domaine des Procédés Innovants, Paris, *Communication orale*, T. Froeliger\*, S. Ghanes, L. Toulbi, D. Locq, R. Dendievel, « Etude de l'élaboration par fabrication additive d'alliages à base de cobalt à durcissement structural ».
- **EuroSuperalloys 2022**, Bamberg, Allemagne, *Communication orale*, T. Froeliger\*, L. Toulbi, D. Locq, T. Elcrin, R. Dendievel, « Elaboration of two chemically optimised cobalt-based superalloys by directed energy deposition ».
- **Matériaux 2022**, Lille, France, *Communication orale*, T. Froeliger\*, L. Toulbi, D. Locq, T. Elcrin, R. Dendievel, « Réduction de la sensibilité à la fissuration par le contrôle de la microstructure dans des superalliages à base de cobalt élaborés par fabrication additive ».
- **International Conference on Additive Manufacturing 2022**, Orlando, États-Unis, *Communication orale*, T. Froeliger\*, L. Toulbi, D. Locq, T. Elcrin, R. Dendievel, « Cracking sensitivity reduction of directed energy deposited cobalt-based superalloys by a microstructure control ».

## A2.2 ) Publications

---

- T. Froeliger, L. Toualbi, D. Locq, E. Chauvet, A. Ferrandez, R. Dendievel dans *EuroPM2021 Proceedings*, Euro PM2021, « Assessment of New Crack Reduction Strategies for Cobalt Based Superalloys Processed by Directed Energy Deposition », **2021**, p. 6.
- T. Froeliger, A. Després, L. Toualbi, D. Locq, M. Veron, G. Martin, R. Dendievel, « Interplay between solidification microsegregation and complex precipitation in a  $\gamma/\gamma'$  cobalt-based superalloy elaborated by directed energy deposition », *Materials Characterization* **2022**, 194, 112376, DOI 10.1016/j.matchar.2022.112376.

---

# BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] J. N. DUPONT, J. C. LIPPOLD, S. D. KISER, *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-base Alloys*, Wiley-Blackwell, **2009**.
- [2] J. SATO, T. OMORI, K. OIKAWA, I. OHNUMA, R. KAINUMA, K. ISHIDA, « Cobalt-Base High-Temperature Alloys », *Science* **2006**, *312*, 90-91, DOI 10.1126/science.1121738.
- [3] S. NEUMEIER, L. FREUND, M. GÖKEN, « Novel wrought  $\gamma/\gamma'$  cobalt base superalloys with high strength and improved oxidation resistance », *Scripta Materialia* **2015**, *109*, 104-107, DOI 10.1016/j.scriptamat.2015.07.030.
- [4] D. LOCQ, M. MARTIN, C. RAMUSAT, F. FOSSARD, M. PERRUT, «  $\gamma'$  Precipitation Study of a Co-Ni-Based Alloy », *Metallurgical and Materials Transactions A* **2018**, *49*, 3854-3864, DOI 10.1007/s11661-018-4689-x.
- [5] Turbofan operation, **2022**, [https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Turbofan\\_operation\\_1bp-fr.svg](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Turbofan_operation_1bp-fr.svg).
- [6] B. TER-OVANEISSIAN, « Etude comparative de différents superalliages base Ni pour ressorts de systèmes de maintien », thèse de doct., Institut national polytechnique de Toulouse, **2011**.
- [7] K. SHINAGAWA, T. OMORI, J. SATO, K. OIKAWA, I. OHNUMA, R. KAINUMA, K. ISHIDA, « Phase Equilibria and Microstructure on  $\gamma'$  Phase in Co-Ni-Al-W System », *Materials Transactions* **2008**, *49*, 1474-1479, DOI 10.2320/matertrans.MER2008073.
- [8] S. K. MAKINENI, B. NITHIN, K. CHATTOPADHYAY, « A new tungsten-free  $\gamma-\gamma'$  Co-Al-Mo-Nb-based superalloy », *Scripta Materialia* **2015**, *98*, 36-39, DOI 10.1016/j.scriptamat.2014.11.009.
- [9] S. K. MAKINENI, B. NITHIN, K. CHATTOPADHYAY, « Synthesis of a new tungsten-free  $\gamma-\gamma'$  cobalt-based superalloy by tuning alloying additions », *Acta Materialia* **2015**, *85*, 85-94, DOI 10.1016/j.actamat.2014.11.016.
- [10] S. K. MAKINENI, A. SAMANTA, T. ROJHIRUNSAKOOL, T. ALAM, B. NITHIN, A. K. SINGH, R. BANERJEE, K. CHATTOPADHYAY, « A new class of high strength high temperature Cobalt based  $\gamma-\gamma'$  Co-Mo-Al alloys stabilized with Ta addition », *Acta Materialia* **2015**, *97*, 29-40, DOI 10.1016/j.actamat.2015.06.034.
- [11] C. H. ZENK, I. POVSTUGAR, R. LI, F. RINALDI, S. NEUMEIER, D. RAABE, M. GO, « A novel type of Co-Ti-Cr-base  $\gamma/\gamma'$  superalloys with low mass density », *Acta Materialia* **2017**, *135*, 244-251, DOI 10.1016/j.actamat.2017.06.024.

- [12] F. L. R. TIRADO, J. P. TOININ, D. C. DUNAND, «  $\gamma/\gamma'$  microstructures in the Co-Ta-V and Co-Nb-V ternary systems », *Acta Materialia* **2018**, *151*, 137-148, DOI 10.1016/j.actamat.2018.03.057.
- [13] Y. CHEN, C. WANG, J. RUAN, T. OMORI, R. KAINUMA, K. ISHIDA, X. LIU, « High-strength Co-Al-V-base superalloys strengthened by  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,V) with high solvus temperature », *Acta Materialia* **2019**, *170*, 62-74, DOI 10.1016/j.actamat.2019.03.013.
- [14] J. RUAN, W. XU, T. YANG, J. YU, S. YANG, J. LUAN, T. OMORI, C. WANG, R. RYOSUKE, K. ISHIDA, C. T. LIU, X. LIU, « Accelerated design of novel W-free high-strength Co-base superalloys with extremely wide  $\gamma/\gamma'$  region by machine learning and CALPHAD methods », *Acta Materialia* **2020**, *186*, 425-433, DOI 10.1016/j.actamat.2020.01.004.
- [15] P. J. BOCCHINI, C. K. SUDBRACK, R. D. NOEBE, D. C. DUNAND, D. N. SEIDMAN, « Microstructural and creep properties of boron- and zirconium-containing cobalt-based superalloys », *Materials Science and Engineering : A* **2017**, *682*, 260-269, DOI 10.1016/j.msea.2016.10.124.
- [16] K. SHINAGAWA, T. OMORI, K. OIKAWA, R. KAINUMA, K. ISHIDA, « Ductility enhancement by boron addition in Co-Al-W high-temperature alloys », *Scripta Materialia* **2009**, *61*, 612-615, DOI 10.1016/j.scriptamat.2009.05.037.
- [17] L. KLEIN, A. BAUER, S. NEUMEIER, M. GÖKEN, S. VIRTANEN, « High temperature oxidation of  $\gamma/\gamma'$ -strengthened Co-base superalloys », *Corrosion Science* **2011**, *53*, 2027-2034, DOI 10.1016/j.corsci.2011.02.033.
- [18] L. KLEIN, Y. SHEN, M. KILLIAN, S. VIRTANEN, « Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel  $\gamma/\gamma'$ -strengthened Co-base superalloys », *Corrosion Science* **2011**, *53*, 2713-2720, DOI 10.1016/j.corsci.2011.04.020.
- [19] A. SUZUKI, H. INUI, T. M. POLLOCK, « L1<sub>2</sub> -Strengthened Cobalt-Base Superalloys », *Annual Review of Materials Research* **2015**, *45*, 345-368, DOI 10.1146/annurev-matsci-070214-021043.
- [20] R. T. HOLT, W. WALLACE, « Impurities and trace elements in nickel-base superalloys », *International Metals Reviews* **1976**, *21*, 1-24, DOI 10.1179/IMTR.1976.21.1.1.
- [21] Beam-machines, **2022**, [www.beam-machines.fr](http://www.beam-machines.fr).
- [22] V. MANVATKAR, A. DE, T. DEBROY, « Heat transfer and material flow during laser assisted multi-layer additive manufacturing », *Journal of Applied Physics* **2014**, *116*, 124905, DOI 10.1063/1.4896751.
- [23] *Fabrication additive métallique - les fondamentaux*, (éd. : E. T. de L'INGÉNIEUR), Cetim, Senlis Saint-Denis, **2019**.
- [24] J. YANG, F. LI, Z. WANG, X. ZENG, « Cracking behavior and control of Rene 104 superalloy produced by direct laser fabrication », *Journal of Materials Processing Technology* **2015**, *225*, 229-239, DOI 10.1016/j.jmatprotec.2015.06.002.
- [25] T. DEBROY, H. L. WEI, J. S. ZUBACK, T. MUKHERJEE, J. W. ELMER, J. O. MILEWSKI, A. M. BEESE, A. WILSON-HEID, A. DE, W. ZHANG, « Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties », *Progress in Materials Science* **2018**, *92*, 112-224, DOI 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.

- [26] Y. M. WON, D. J. YEO, T. J. and Seol, K. H. OH, « A new criterion for internal crack formation in continuously cast steels », *Metallurgical and Materials Transactions B* **2000**, *31*, 779-794, DOI 10.1007/s11663-000-0115-y.
- [27] O. A. OJO, N. RICHARDS, K. VISHWAKARMA, « Heat-affected zone cracking in nickel-based superalloys and the role of minor elements » in **2021**, p. 199-228, DOI 10.1016/B978-0-12-819140-8.00007-9.
- [28] N. WANG, S. MOKADEM, M. RAPPAZ, W. KURZ, « Solidification cracking of superalloy single- and bi-crystals », *Acta Materialia* **2004**, *52*, 3173-3182, DOI 10.1016/j.actamat.2004.03.047.
- [29] E. CHAUVET, « Mise en œuvre de superalliages base Nickel par Electron Beam Melting », thèse de doct., Université Grenoble Alpes, **2017**.
- [30] J. GRODZKI, N. HARTMANN, R. RETTIG, E. AFFELDT, R. F. SINGER, « Effect of B, Zr, and C on Hot Tearing of a Directionally Solidified Nickel-Based Superalloy », *Metallurgical and Materials Transactions A* **2016**, *47*, 2914-2926, DOI 10.1007/s11661-016-3416-8.
- [31] E. CHAUVET, P. KONTIS, E. A. JÄGLE, B. GAULT, D. RAABE, C. TASSIN, J.-J. BLANDIN, R. DENDIEVEL, B. VAYRE, S. ABED, G. MARTIN, « Hot cracking mechanism affecting a non-weldable Ni-based superalloy produced by selective electron Beam Melting », *Acta Materialia* **2018**, *142*, 82-94, DOI 10.1016/j.actamat.2017.09.047.
- [32] A. DESPRÉS, S. ANTONOV, C. MAYER, C. TASSIN, M. VERON, J.-J. BLANDIN, P. KONTIS, G. MARTIN, « On the role of boron, carbon and zirconium on hot cracking and creep resistance of an additively manufactured polycrystalline superalloy », *Materialia* **2021**, *19*, 101193, DOI 10.1016/j.mtla.2021.101193.
- [33] B. GUO, Y. ZHANG, Z. YANG, D. CUI, F. HE, J. LI, Z. WANG, X. LIN, J. WANG, « Cracking mechanism of Hastelloy X superalloy during directed energy deposition additive manufacturing », *Additive Manufacturing* **2022**, *55*, 102792, DOI 10.1016/j.addma.2022.102792.
- [34] Y. T. TANG, C. PANWISAWAS, J. N. GHOUSSOUB, Y. GONG, J. W. CLARK, A. NÉMETH, D. G. MCCARTNEY, R. C. REED, « Alloys-by-design : Application to new superalloys for additive manufacturing », *Acta Materialia* **2021**, *202*, 417-436, DOI 10.1016/j.actamat.2020.09.023.
- [35] M. CLOOTS, P. J. UGGOWITZER, K. WEGENER, « Investigations on the microstructure and crack formation of IN738LC samples processed by selective laser melting using Gaussian and doughnut profiles », *Materials & Design* **2016**, *89*, 770-784, DOI 10.1016/j.matdes.2015.10.027.
- [36] N. LU, Z. LEI, K. HU, X. YU, P. LI, J. BI, S. WU, Y. CHEN, « Hot cracking behavior and mechanism of a third-generation Ni-based single-crystal superalloy during directed energy deposition », *Additive Manufacturing* **2020**, *34*, 101228, DOI 10.1016/j.addma.2020.101228.
- [37] V. V. BULATOV, B. W. REED, M. KUMAR, « Grain boundary energy function for fcc metals », *Acta Materialia* **2014**, *65*, 161-175, DOI 10.1016/j.actamat.2013.10.057.
- [38] P. KONTIS, E. CHAUVET, Z. PENG, J. HE, A. K. da SILVA, D. RAABE, C. TASSIN, J.-J. BLANDIN, S. ABED, R. DENDIEVEL, B. GAULT, G. MARTIN, « Atomic-scale grain boundary engineering to overcome hot-cracking in additively-manufactured superalloys », *Acta Materialia* **2019**, *177*, 209-221, DOI doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.041.

- [39] G. ZHANG, C. XIAO, M. TAHERI, « Effect of Nd : YAG pulsed laser welding process on the liquation and strain-age cracking in GTD-111 superalloy », *Journal of Manufacturing Processes* **2020**, *52*, 66-78, DOI 10.1016/j.jmapro.2020.01.049.
- [40] Q. LI, X. LIN, X. WANG, H. YANG, M. SONG, W. HUANG, « Research on the Grain Boundary Liquation Mechanism in Heat Affected Zones of Laser Forming Repaired K465 Nickel-Based Superalloy », *Metals* **2016**, *6*, 64, DOI 10.3390/met6030064.
- [41] O. A. OJO, « Intergranular liquation cracking in heat affected zone of a welded nickel based superalloy in as cast condition », *Materials Science and Technology* **2007**, *23*, 1149-1155, DOI 10.1179/174328407X213323.
- [42] O. OLA, O. OJO, M. CHATURVEDI, « On the development of a new pre-weld thermal treatment procedure for preventing heat-affected zone (HAZ) liquation cracking in nickel-base IN738 superalloy », *Philosophical Magazine* **2014**, *94*, 3295-3316, DOI 10.1080/14786435.2014.956838.
- [43] O. A. OJO, N. L. RICHARDS, M. C. CHATURVEDI, « Liquation of various phases in HAZ during welding of cast Inconel\* 738LC », *Materials Science and Technology* **2004**, *20*, 1027-1034, DOI 10.1179/026708304225019948.
- [44] L. CARTER, M. ATTALLAH, R. REED in Proceedings of the 12th International Symposium of Superalloys, Superalloys 2012, « Laser Powder Bed Fabrication of Nickel-Base Superalloys : Influence of Parameters ; Characterisation, Quantification and Mitigation of Cracking », **2012**, p. 577-586, DOI 10.1002/9781118516430.ch64.
- [45] J. H. BOSWELL, D. CLARK, W. LI, M. M. ATTALLAH, « Cracking during thermal post-processing of laser powder bed fabricated CM247LC Ni-superalloy », *Materials and Design* **2019**, *174*, 107793, DOI 10.1016/j.matdes.2019.107793.
- [46] J. C. LIPPOLD, N. E. NISSLEY, « Ductility-Dip Cracking in High Chromium, Ni-Base Filler Metals » in *Hot Cracking Phenomena in Welds II*. Böllinghaus, Thomas et al., **2008**, p. 409-425, DOI 10.1007/978-3-540-78628-3\_21.
- [47] G. A. YOUNG, T. E. CAPOBIANCO, M. A. PENIK, B. W. MORRIS, J. J. MCGEE, « The Mechanism of Ductility Dip Cracking in Nickel-Chromium Alloys », *Welding Journal* **2008**, *87*, 31-s.
- [48] M. MOHSIN RAZA, Y.-L. LO, « Experimental investigation into microstructure, mechanical properties, and cracking mechanism of IN713LC processed by laser powder bed fusion », *Materials Science and Engineering : A* **2021**, *819*, 141527, DOI 10.1016/j.msea.2021.141527.
- [49] S. P. MURRAY, E. B. RAEKER, K. M. PUSCH, C. FREY, C. J. TORBET, N. ZHOU, S. A. J. FORSIK, A. D. DICUS, G. A. COLOMBO, M. M. KIRKA, T. M. POLLOCK, « Microstructure Evolution and Tensile Properties of a Selectively Laser Melted CoNi-Base Superalloy », *Metalurgical and Materials Transactions A* **2022**, *53*, 2943-2960, DOI 10.1007/s11661-022-06716-z.
- [50] A. RAMIREZ, J. LIPPOLD, « High temperature behavior of Ni-base weld metal », *Materials Science and Engineering : A* **2004**, *380*, 245-258, DOI 10.1016/j.msea.2004.03.075.
- [51] S. GRIFFITHS, H. GHASEMI-TABASI, A. DE LUCA, J. PADO, S. S. JOGLEKAR, J. JHABVALA, R. E. LOGÉ, C. LEINENBACH, « Influence of Hf on the heat treatment response of additively manufactured Ni-base superalloy CM247LC », *Materials Characterization* **2021**, *171*, 110815, DOI 10.1016/j.matchar.2020.110815.

- [52] B. CHENG, S. SHRESTHA, K. CHOU, « Stress and deformation evaluations of scanning strategy effect in selective laser melting », *Additive Manufacturing* **2016**, *12*, 240-251, DOI 10.1016/j.addma.2016.05.007.
- [53] A. DE LUCA, C. KENEL, S. GRIFFITHS, S. S. JOGLEKAR, C. LEINENBACH, D. C. DUNAND, « Microstructure and defects in a Ni-Cr-Al-Ti  $\gamma/\gamma'$  model superalloy processed by laser powder bed fusion », *Materials & Design* **2021**, *201*, 109531, DOI 10.1016/j.matdes.2021.109531.
- [54] L. N. CARTER, C. MARTIN, P. J. WITHERS, M. M. ATTALLAH, « The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy », *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *615*, 338-347, DOI 10.1016/j.jallcom.2014.06.172.
- [55] J. M. KALINOWSKI, Weldability of a Nickel-Based Superalloy, Contractor Report 19950004780, NASA, **1994**, p. 17.
- [56] H. R. ABEDI, O. A. OJO, « Enhanced resistance to gas tungsten arc weld heat-affected zone cracking in a newly developed Co-based superalloy », *Materials Science and Engineering : A* **2022**, *851*, 143618, DOI 10.1016/j.msea.2022.143618.
- [57] M. WEN, Y. SUN, J. YU, J. MENG, S. WANG, Z. DONG, J. NIU, X. SUN, Y. ZHOU, « Enhancement of multi-pass weld-crack resistance of Co-based superalloys by B-doping », *Materials Characterization* **2021**, *182*, 111527, DOI 10.1016/j.matchar.2021.111527.
- [58] S. P. MURRAY, K. M. PUSCH, A. T. POLONSKY, C. J. TORBET, G. G. E. SEWARD, N. ZHOU, S. A. J. FORSIK, P. NANDWANA, M. M. KIRKA, R. R. DEHOFF, W. E. SLYE, T. M. POLLOCK, « A defect-resistant Co-Ni superalloy for 3D printing », *Nature Communications* **2020**, *11*, 4975, DOI 10.1038/s41467-020-18775-0.
- [59] H. PARK, C. LI, A. E. JAKUS, R. N. SHAH, H. CHOE, D. C. DUNAND, « High-temperature mechanical properties of  $\gamma/\gamma'$  Co-Ni-Al-W superalloy microlattices », *Scripta Materialia* **2020**, *188*, 146-150, DOI 10.1016/j.scriptamat.2020.07.009.
- [60] T. M. POLLOCK, A. J. CLARKE, S. S. BABU, « Design and Tailoring of Alloys for Additive Manufacturing », *Metallurgical and Materials Transactions A* **2020**, *51*, 6000-6019, DOI 10.1007/s11661-020-06009-3.
- [61] Y. LIU, Y. YANG, D. WANG, « A study on the residual stress during selective laser melting (SLM) of metallic powder », *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2016**, *87*, 1-10, DOI 10.1007/s00170-016-8466-y.
- [62] Y. ZHAN, C. LIU, J. ZHANG, G. MO, C. LIU, « Measurement of residual stress in laser additive manufacturing TC4 titanium alloy with the laser ultrasonic technique », *Materials Science and Engineering : A* **2019**, *762*, 138093, DOI 10.1016/j.msea.2019.138093.
- [63] J. YU, X. LIN, L. MA, J. WANG, X. FU, J. CHEN, W. HUANG, « Influence of laser deposition patterns on part distortion, interior quality and mechanical properties by laser solid forming (LSF) », *Materials Science and Engineering : A* **2011**, *528*, 1094-1104, DOI 10.1016/j.msea.2010.09.078.
- [64] A. SABOORI, G. PISCOPO, M. LAI, A. SALMI, S. BIAMINO, « An investigation on the effect of deposition pattern on the microstructure, mechanical properties and residual stress of 316L produced by Directed Energy Deposition », *Materials Science and Engineering : A* **2020**, *780*, 139179, DOI 10.1016/j.msea.2020.139179.

- [65] M. KÖHLER, T. TÓTH, A. KREYBOHM, J. HENSEL, K. DILGER, « Effects of Reduced Ambient Pressure and Beam Oscillation on Gap Bridging Ability during Solid-State Laser Beam Welding », *Journal of Manufacturing and Materials Processing* **2020**, *4*, 40, DOI 10.3390/jmmp4020040.
- [66] S. YAN, Z. MENG, B. CHEN, C. TAN, X. SONG, G. WANG, « Prediction of temperature field and residual stress of oscillation laser welding of 316LN stainless steel », *Optics & Laser Technology* **2022**, *145*, 107493, DOI 10.1016/j.optlastec.2021.107493.
- [67] S. ZOU, H. XIAO, F. YE, Z. LI, W. TANG, F. ZHU, C. CHEN, C. ZHU, « Numerical analysis of the effect of the scan strategy on the residual stress in the multi-laser selective laser melting », *Results in Physics* **2020**, *16*, 103005, DOI 10.1016/j.rinp.2020.103005.
- [68] C. GUEVENOUX, S. HALLAIS, A. CHARLES, E. CHARKALUK, A. CONSTANTINESCU, « Influence of interlayer dwell time on the microstructure of Inconel 718 Laser Cladded components », *Optics and Laser Technology* **2020**, *128*, 106218, DOI 10.1016/j.optlastec.2020.106218.
- [69] L. CHEN, C. WANG, G. MI, X. ZHANG, « Effects of laser oscillating frequency on energy distribution, molten pool morphology and grain structure of AA6061/AA5182 aluminum alloys lap welding », *Journal of Materials Research and Technology* **2021**, *15*, 3133-3148, DOI 10.1016/j.jmrt.2021.09.141.
- [70] H. GRUBER, E. HRYHA, K. LINDGREN, Y. CAO, M. RASHIDI, L. NYBORG, « The effect of boron and zirconium on the microcracking susceptibility of IN-738LC derivatives in laser powder bed fusion », *Applied Surface Science* **2022**, *573*, 151541, DOI 10.1016/j.apsusc.2021.151541.
- [71] A. HARIHARAN, L. LU, A. KOSTKA, B. GAULT, E. A. JÄGLE, D. RAABE, « Misorientation-dependent solute enrichment at interfaces and its contribution to defect formation mechanisms during laser additive manufacturing of superalloys », *Physical Review Materials* **2019**, *3*, 123602, DOI 10.1103/PhysRevMaterials.3.123602.
- [72] S. LIU, X.-X. YE, L. JIANG, R. LIU, Z. GAO, X. GONG, Z. LI, X. ZHOU, « Effect of Zr addition on the microstructure and intermediate-temperature mechanical performance of a Ni-26W-6Cr based superalloy », *Materials Science* **2022**, *833*, 142517, DOI 10.1016/j.msea.2021.142517.
- [73] Y. ZHOU, B. WANG, S. LI, W. LI, K. XU, J. LIANG, F. ZHOU, C. WANG, J. WANG, « On the segregation behavior and influences of minor alloying element Zr in nickel-based superalloys », *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *897*, 163169, DOI 10.1016/j.jallcom.2021.163169.
- [74] H. XU, Y. ZHANG, H. FU, F. XUE, X. ZHOU, J. XIE, « Effects of boron or carbon on solidification behavior of Co-Ni-Al-W-based superalloys », *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *891*, 161965, DOI 10.1016/j.jallcom.2021.161965.
- [75] W. ZHOU, Y. TIAN, Q. TAN, S. QIAO, H. LUO, G. ZHU, D. SHU, B. SUN, « Effect of carbon content on the microstructure, tensile properties and cracking susceptibility of IN738 superalloy processed by laser powder bed fusion », *Additive Manufacturing* **2022**, *58*, 103016, DOI 10.1016/j.addma.2022.103016.
- [76] M. OU, Y. MA, K. HOU, K. LIU, « Effect of hafnium content on the microstructural evolution and stress rupture properties of K4750 nickel-based superalloy », *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *916*, 165473, DOI 10.1016/j.jallcom.2022.165473.

- [77] M. C. CHATURVEDI, « Liquation Cracking in Heat Affected Zone in Ni Superalloy Welds », *Materials Science Forum Vols.* **2007**, 546-549, 1163-1170, DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.546-549.1163.
- [78] D. HEYDARI, « Hot tearing in polycrystalline Ni-based IN738LC superalloy : Influence of Zr content », *Journal of Materials Processing Technology* **2014**, 214, 681-687, DOI 10.1016/j.jmatprotec.2013.10.001.
- [79] O. ADEGOKE, J. ANDERSSON, H. BRODIN, R. PEDERSON, P. HARLIN, « Influence of laser powder bed fusion process parameters on the microstructure and cracking susceptibility of nickel-based superalloy Alloy 247LC », *Results in Materials* **2022**, 13, 100256, DOI 10.1016/j.rinma.2022.100256.
- [80] S. A. HOSSEINI, « The effect of boron and zirconium on microstructure and tensile properties of the wrought nickel-based superalloy ATI 718Plus », *Materials Science and Engineering : A* **2018**, 712, 780-789, DOI 10.1016/j.msea.2017.12.038.
- [81] T. J. GAROSSHEN, T. D. TILLMAN, G. P. MCCARTHY, « Effects of B, C, and Zr on the structure and properties of a PM nickel base superalloy », *Metallurgical Transactions A* **1987**, 18, 69-77, DOI 10.1007/BF02646223.
- [82] Y.-L. TSAI, S.-F. WANG, H.-Y. BOR, Y.-F. HSU, « Effects of Zr addition on the microstructure and mechanical behavior of a fine-grained nickel-based superalloy at elevated temperatures », *Materials Science and Engineering : A* **2014**, 607, 294-301, DOI 10.1016/j.msea.2014.03.136.
- [83] Y. XU, Q. JIN, X. XIAO, X. CAO, G. JIA, Y. ZHU, H. YIN, « Strengthening mechanisms of carbon in modified nickel-based superalloy Nimonic 80A », *Materials Science and Engineering : A* **2011**, 528, 4600-4607, DOI 10.1016/j.msea.2011.02.072.
- [84] Q. Z. CHEN, C. N. JONES, D. M. KNOWLES, « The grain boundary microstructures of the base and modified RR 2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties », *Materials Science and Engineering : A* **2004**, 385, 402-418, DOI 10.1016/j.msea.2004.07.013.
- [85] T. SUGUI, X. JUN, Z. XIAOMING, Q. BENJIANG, L. JIANWEI, Y. LILI, W. WUXIANG, « Microstructure and creep behavior of FGH95 nickel-base superalloy », *Materials Science and Engineering : A* **2011**, 528, 2076-2084, DOI 10.1016/j.msea.2010.11.038.
- [86] Z. LIANG, M. GÖKEN, U. LORENZ, S. NEUMEIER, M. OEHRING, F. PYCZAK, A. STARK, L. WANG, « Influence of small amounts of Si and Cr on the high temperature oxidation behavior of novel cobalt base superalloys », *Corrosion Science* **2021**, 184, 109388, DOI 10.1016/j.corsci.2021.109388.
- [87] Z. ZHOU, L. HUANG, Y. SHANG, Y. LI, L. JIANG, Q. LEI, « Causes analysis on cracks in nickel-based single crystal superalloy fabricated by laser powder deposition additive manufacturing », *Materials & Design* **2018**, 160, 1238-1249, DOI 10.1016/j.matdes.2018.10.042.
- [88] Z. ZHOU, Q. LEI, Z. YAN, Z. WANG, Y. SHANG, Y. LI, H. QI, L. JIANG, Y. LIU, L. HUANG, « Effects of process parameters on microstructure and cracking susceptibility of a single crystal superalloy fabricated by directed energy deposition », *Materials & Design* **2021**, 198, 109296, DOI 10.1016/j.matdes.2020.109296.
- [89] J. H. MARTIN, B. D. YAHATA, J. M. HUNDLEY, J. A. MAYER, T. A. SCHAEGLER, T. M. POLLOCK, « 3D printing of high-strength aluminium alloys », *Nature* **2017**, 549, 365-369, DOI 10.1038/nature23894.

- [90] Y. ZHOU, A. VOLEK, « Effect of grain boundary fraction on castability of a directionally solidified nickel alloy », *Scripta Materialia* **2006**, *54*, 2169-2174, DOI 10.1016/j.scriptamat.2006.02.032.
- [91] B. ATTARD, S. CRUCHLEY, C. BEETZ, M. MEGAHED, Y. CHIU, M. ATTALLAH, « Microstructural control during laser powder fusion to create graded microstructure Ni-superalloy components », *Additive Manufacturing* **2020**, *36*, 101432, DOI 10.1016/j.addma.2020.101432.
- [92] G. LUO, M. CHENG, C. LIU, S. LI, X. WANG, L. SONG, « Improving mechanical properties of quasi-continuous-wave laser beam welded 7075 aluminum alloy through microstructural refinement and homogenization of the fusion zone », *Optics & Laser Technology* **2022**, *153*, 108221, DOI 10.1016/j.optlastec.2022.108221.
- [93] M. GÄUMANN, S. HENRY, F. CLÉTON, J.-D. WAGNIÈRE, W. KURZ, « Epitaxial laser metal forming : analysis of microstructure formation », *Materials Science and Engineering : A* **1999**, *271*, 232-241, DOI 10.1016/S0921-5093(99)00202-6.
- [94] M. OPPRECHT, J.-P. GARANDET, G. ROUX, C. FLAMENT, M. SOULIER, « A solution to the hot cracking problem for aluminium alloys manufactured by laser beam melting », *Acta Materialia* **2020**, *197*, 40-53, DOI 10.1016/j.actamat.2020.07.015.
- [95] I.-T. HO, T.-H. HSU, Y.-J. CHANG, C.-W. LI, K.-C. CHANG, S. TIN, K. KAKEHI, A.-C. YEH, « Effects of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  inoculants on microstructure and mechanical properties of IN718 processed by selective laser melting », *Additive Manufacturing* **2020**, *35*, 101328, DOI 10.1016/j.addma.2020.101328.
- [96] T.-H. HSU, K.-C. CHANG, Y.-J. CHANG, I.-T. HO, S. TIN, C.-W. LI, K. KAKEHI, C.-P. CHEN, K.-K. JEN, H.-Y. HSIEH, A.-C. YEH in Proceedings of the 14th International Symposium of Superalloys, Superalloys 2020, « Effect of Carbide Inoculants Additions in IN718 Fabricated by Selective Laser Melting Process », **2020**, p. 982-989, DOI 10.1007/978-3-030-51834-9\_96.
- [97] M. LI, L. WANG, H. YANG, S. ZHANG, X. LIN, W. HUANG, « Microstructure and mechanical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  strengthened Inconel 625 alloy fabricated by selective laser melting », *Materials Science and Engineering : A* **2022**, *854*, 143813, DOI 10.1016/j.msea.2022.143813.
- [98] J. KENNEDY, A. DAVIS, A. CABALLERO, S. WILLIAMS, E. PICKERING, P. PRANGNELL, « The potential for grain refinement of Wire-Arc Additive Manufactured (WAAM) Ti-6Al-4V by ZrN and TiN inoculation », *Additive Manufacturing* **2021**, *40*, 101928, DOI 10.1016/j.addma.2021.101928.
- [99] B. WEI, Z. LIU, B. CAO, B. NONG, Y. ZHANG, H. ZHOU, Y. AI, « Selective laser melting of crack-free René 104 superalloy by Sc microalloying », *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *895*, 162663, DOI 10.1016/j.jallcom.2021.162663.
- [100] X. FANG, L. ZHANG, G. CHEN, K. HUANG, F. XUE, L. WANG, J. ZHAO, B. LU, « Microstructure evolution of wire-arc additively manufactured 2319 aluminum alloy with interlayer hammering », *Materials Science and Engineering : A* **2021**, *800*, 140168, DOI 10.1016/j.msea.2020.140168.
- [101] J. GU, J. DING, S. W. WILLIAMS, H. GU, J. BAI, Y. ZHAI, P. MA, « The strengthening effect of inter-layer cold working and post-deposition heat treatment on the additively manufactured Al-6.3Cu alloy », *Materials Science and Engineering : A* **2016**, *651*, 18-26, DOI 10.1016/j.msea.2015.10.101.

- [102] R. SUN, L. LI, Y. ZHU, W. GUO, P. PENG, B. CONG, J. SUN, Z. CHE, B. LI, C. GUO, L. LIU, « Microstructure, residual stress and tensile properties control of wire-arc additive manufactured 2319 aluminum alloy with laser shock peening », *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 747, 255-265, DOI 10.1016/j.jallcom.2018.02.353.
- [103] Y. WANG, S. ROY, H. CHOI, T. RIMON, « Cracking suppression in additive manufacturing of hard-to-weld nickel-based superalloy through layer-wise ultrasonic impact peening », *Journal of Manufacturing Processes* **2022**, 80, 320-327, DOI 10.1016/j.jmapro.2022.05.041.
- [104] C. J. TODARO, M. A. EASTON, D. QIU, D. ZHANG, M. J. BERMINGHAM, E. W. LUI, M. BRANDT, D. H. STJOHN, M. QIAN, « Grain structure control during metal 3D printing by high-intensity ultrasound », *Nature Communications* **2020**, 11, 142, DOI 10.1038/s41467-019-13874-z.
- [105] C. TODARO, M. EASTON, D. QIU, M. BRANDT, D. STJOHN, M. QIAN, « Grain refinement of stainless steel in ultrasound-assisted additive manufacturing », *Additive Manufacturing* **2021**, 37, 101632, DOI 10.1016/j.addma.2020.101632.
- [106] X. ZHAO, X. LIN, J. CHEN, L. XUE, W. HUANG, « The effect of hot isostatic pressing on crack healing, microstructure, mechanical properties of Rene88DT superalloy prepared by laser solid forming », *Materials Science and Engineering : A* **2009**, 504, 129-134, DOI 10.1016/j.msea.2008.12.024.
- [107] S. GOEL, M. AHLFORS, F. BAHBOU, S. JOSHI, « Effect of Different Post-treatments on the Microstructure of EBM-Built Alloy 718 », *Journal of Materials Engineering and Performance* **2019**, 28, 673-680, DOI 10.1007/s11665-018-3712-0.
- [108] L. E. MURR, E. MARTINEZ, S. M. GAYTAN, D. A. RAMIREZ, B. I. MACHADO, P. W. SHINDO, J. L. MARTINEZ, F. MEDINA, J. WOOTEN, D. CISCEL, U. ACKELID, R. B. WICKER, « Microstructural Architecture, Microstructures, and Mechanical Properties for a Nickel-Base Superalloy Fabricated by Electron Beam Melting », *Metallurgical and Materials Transactions A* **2011**, 42, 3491-3508, DOI 10.1007/s11661-011-0748-2.
- [109] H. PENG, Y. SHI, S. GONG, H. GUO, B. CHEN, « Microstructure, mechanical properties and cracking behaviour in a  $\gamma'$ -precipitation strengthened nickel-base superalloy fabricated by electron beam melting », *Materials & Design* **2018**, 159, 155-169, DOI 10.1016/j.matdes.2018.08.054.
- [110] R. CUNNINGHAM, A. NICOLAS, J. MADSEN, E. FODRAN, E. ANAGNOSTOU, M. D. SANGID, A. D. ROLLETT, « Analyzing the effects of powder and post-processing on porosity and properties of electron beam melted Ti-6Al-4V », *Materials Research Letters* **2017**, 5, 516-525, DOI 10.1080/21663831.2017.1340911.
- [111] M. KNOP, P. MULVEY, F. ISMAIL, A. RADECKA, K. M. RAHMAN, T. C. LINDLEY, B. A. SHOLLOCK, M. C. HARDY, M. P. MOODY, T. L. MARTIN, P. A. J. BAGOT, D. DYE, « A New Polycrystalline Co-Ni Superalloy », *JOM* **2014**, 66, 2495-2501, DOI 10.1007/s11837-014-1175-9.
- [112] D. LOCQ, Z. HUVELIN, T. GUERIN, O. GODDE, T. FROELIGER, C. LOPES, M. PERRUT, C. ROUAUD, A. BACHELIER-LOCQ, C. LIARD, D. MEZIERES, Rapport final du Projet de Recherche PASCAL, RF 4/25353 DMAS, ONERA, **2020**, p. 124.

- [113] A. DOGHRI, « Vers une maîtrise de la réparation par le procédé CLAD de pièces aéronautiques en Inconel 738 LC : compréhension des mécanismes de fissuration et modélisations associées », thèse de doct., Université de Lorraine, **2019**.
- [114] NANOMEGAS, *ASTAR*.
- [115] E. RAUCH, M. VÉRON, « Automated crystal orientation and phase mapping in TEM », *Materials Characterization* **2014**, *98*, 1-9, DOI 10.1016/j.matchar.2014.08.010.
- [116] J. NELSON, D. RILEY, « An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals », *Proceedings of the Physical Society* **1945**, *57*, 160, DOI 10.1088/0959-5309/57/3/302.
- [117] J. PETRÍK, « On the Load Dependence of Micro-Hardness Measurements : Analysis of Data by Different Models and Evaluation of Measurement Errors », *Archives of Metallurgy and Materials* **2016**, *61*, 1819-1824, DOI 10.1515/amm-2016-0294.
- [118] I. LOPEZ-GALILEA, C. ZENK, S. NEUMEIER, S. HUTH, W. THEISEN, M. GÖKEN, « The Thermal Stability of Intermetallic Compounds in an As-Cast SX Co-Base Superalloy », *Advanced Engineering Materials* **2015**, *17*, 741-747, DOI 10.1002/adem.201400249.
- [119] N. VOLZ, C. H. ZENK, R. CHERUKURI, T. KALFHAUS, M. WEISER, S. K. MAKINENI, C. BETZING, M. LENZ, B. GAULT, S. G. FRIES, J. SCHREUER, R. VASSEN, S. VIRTANEN, D. RAABE, E. SPIECKER, S. NEUMEIER, M. GÖKEN, « Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Single Crystalline Co-base Superalloys », *Metallurgical and Materials Transactions A* **2018**, *49*, 4099-4109, DOI 10.1007/s11661-018-4705-1.
- [120] A. COSTA, J. OLIVEIRA, M. SALGADO, C. NUNES, E. LOPES, N. MOGILI, A. RAMIREZ, A. TSCHIPTSCHIN, « Effect of Ta and Nb additions in arc-melted Co-Ni-based superalloys : Microstructural and mechanical properties », *Materials Science and Engineering : A* **2018**, *730*, 66-72, DOI 10.1016/j.msea.2018.05.078.
- [121] Z. LIANG, S. NEUMEIER, Z. RAO, M. GÖKEN, F. PYCZAK, « CALPHAD informed design of multicomponent CoNiCr-based superalloys exhibiting large lattice misfit and high yield stress », *Materials Science and Engineering : A* **2022**, *854*, 143798, DOI 10.1016/j.msea.2022.143798.
- [122] Y. ZHANG, H. FU, J. HE, J. XIE, « Formation mechanism and thermal stability of C15-Laves phase in a Hf-containing Co-based superalloy », *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *891*, 162016, DOI 10.1016/j.jallcom.2021.162016.
- [123] J.-D. GARAUD, J. RANNOU, C. BOVET, S. FELD-PAYET, V. CHIARUTTINI, B. MARCHAND, L. LACOURT, V. A. YASTREBOV, N. OSIPOV, S. QUILICI in 14e Colloque National en Calcul des Structures, « Z-set -suite logicielle pour la simulation des matériaux et structures », **2019**, p. 8.
- [124] Z. LUO, Y. ZHAO, « Numerical simulation of part-level temperature fields during selective laser melting of stainless steel 316L », *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2019**, *104*, 1615-1635, DOI 10.1007/s00170-019-03947-0.
- [125] T. FROELIGER, L. TOUALBI, D. LOCQ, E. CHAUVET, A. FERRANDEZ, R. DENDIEVEL in Euro PM2021 Proceedings, Euro PM2021, « Assessment of New Crack Reduction Strategies for Cobalt Based Superalloys Processed by Directed Energy Deposition », **2021**, p. 6.
- [126] H.-Y. YAN, V. VORONTSOV, D. DYE, « Alloying effects in polycrystalline  $\gamma'$  strengthened Co-Al-W base alloys », *Intermetallics* **2014**, *48*, 44-53, DOI 10.1016/j.intermet.2013.10.022.

- [127] N. KWABENA ADOMAKO, N. HAGHDADI, S. PRIMIG, « Electron and laser-based additive manufacturing of Ni-based superalloys : A review of heterogeneities in microstructure and mechanical properties », *Materials & Design* **2022**, *223*, 111245, DOI 10.1016/j.matdes.2022.111245.
- [128] C. A. STEWART, S. P. MURRAY, A. SUZUKI, T. M. POLLOCK, C. G. LEVI, « Accelerated discovery of oxidation resistant CoNi-base  $\gamma/\gamma'$  alloys with high L1<sub>2</sub> solvus and low density », *Materials & Design* **2020**, *189*, 108445, DOI 10.1016/j.matdes.2019.108445.
- [129] X. ZHOU, H. FU, F. XUE, Y. ZHANG, J. XIE, « Abnormal precipitation of the  $\mu$  phase during solution treatment of  $\gamma'$ -strengthened Co-Ni-Al-W-based superalloys », *Scripta Materialia* **2020**, *181*, 30-34, DOI 10.1016/j.scriptamat.2020.02.010.
- [130] H. XU, Y. ZHANG, H. FU, F. XUE, X. ZHOU, J. XIE, « Effects of boron or carbon on solidification behavior of Co-Ni-Al-W-based superalloys », *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *891*, 161965, DOI 10.1016/j.jallcom.2021.161965.
- [131] O. A. OJO, N. L. RICHARDS, M. C. CHATURVEDI, « Study of the fusion zone and heat-affected zone microstructures in tungsten inert gas-welded INCONEL 738LC superalloy », *Metallurgical and Materials Transactions A* **2006**, *37*, 421-433, DOI 10.1007/s11661-006-0013-2.
- [132] S. KOBAYASHI, Y. TSUKAMOTO, T. TAKASUGI, « The effects of alloying elements (Ta, Hf) on the thermodynamic stability of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W) phase », *Intermetallics* **2012**, *31*, 94-98, DOI 10.1016/j.intermet.2012.06.006.
- [133] T. FROELIGER, A. DESPRÉS, L. TOUALBI, D. LOCQ, M. VERON, G. MARTIN, R. DENDIEVEL, « Interplay between solidification microsegregation and complex precipitation in a  $\gamma/\gamma'$  cobalt-based superalloy elaborated by directed energy deposition », *Materials Characterization* **2022**, *194*, 112376, DOI 10.1016/j.matchar.2022.112376.
- [134] R. C. REED, *The Superalloys : Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**, DOI 10.1017/CB09780511541285.
- [135] S. E. ATABAY, O. SANCHEZ-MATA, J. A. MUÑIZ-LERMA, M. BROCHU, « Microstructure and mechanical properties of difficult to weld Rene 77 superalloy produced by laser powder bed fusion », *Materials Science and Engineering : A* **2021**, *827*, 142053, DOI 10.1016/j.msea.2021.142053.
- [136] K. CHEN, R. HUANG, Y. LI, S. LIN, W. ZHU, N. TAMURA, J. LI, Z.-W. SHAN, E. MA, « Rafting-Enabled Recovery Avoids Recrystallization in 3D-Printing-Repaired Single-Crystal Superalloys », *Advanced Materials* **2020**, *32*, 1907164, DOI 10.1002/adma.201907164.
- [137] Z. YU, C. GUO, S. HAN, X. HU, L. CAO, Z. XU, H. DING, Q. ZHU, « The effect of Hf on solidification cracking inhibition of IN738LC processed by Selective Laser Melting », *Materials Science and Engineering : A* **2021**, *804*, 140733, DOI 10.1016/j.msea.2021.140733.
- [138] R. V. MINER, « Effects of silicon on the oxidation, hot-corrosion, and mechanical behavior of two cast nickel-base superalloys », *Metallurgical Transactions A* **1977**, *8*, 1949-1954, DOI 10.1007/BF02646569.
- [139] S. KOU, « A simple index for predicting the susceptibility to solidification cracking », *Welding Journal* **2015**, *94*, 374s-388s.

- [140] A. MEHTA, L. ZHOU, T. HUYNH, S. PARK, H. HYER, S. SONG, Y. BAI, D. D. IMHOLTE, N. E. WOOLSTENHULME, D. M. WACHS, Y. SOHN, « Additive manufacturing and mechanical properties of the dense and crack free Zr-modified aluminum alloy 6061 fabricated by the laser-powder bed fusion », *Additive Manufacturing* **2021**, *41*, 101966, DOI 10.1016/j.addma.2021.101966.
- [141] S. SUI, J. CHEN, X. MING, S. ZHANG, X. LIN, W. HUANG, « The failure mechanism of 50% laser additive manufactured Inconel 718 and the deformation behavior of Laves phases during a tensile process », *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2017**, *91*, 2733-2740, DOI 10.1007/s00170-016-9901-9.
- [142] K. RYOU, B. YOO, P.-P. CHOI, « On the oxygen-induced hot cracking in a direct laser deposited Ni-based superalloy », *Scripta Materialia* **2021**, *196*, 113751, DOI 10.1016/j.scriptamat.2021.113751.
- [143] M. KAMAYA, A. J. WILKINSON, J. M. TITCHMARSH, « Measurement of plastic strain of polycrystalline material by electron backscatter diffraction », *Nuclear Engineering and Design* **2005**, *235*, 713-725, DOI 10.1016/j.nucengdes.2004.11.006.
- [144] R. R. SHEN, V. STRÖM, P. EFSING, « Spatial correlation between local misorientations and nanoindentation hardness in nickel-base alloy 690 », *Materials Science and Engineering : A* **2016**, *674*, 171-177, DOI 10.1016/j.msea.2016.07.123.
- [145] A. SÁEZ-MADERUELO, L. CASTRO, G. de DIEGO, « Plastic strain characterization in austenitic stainless steels and nickel alloys by electron backscatter diffraction », *Journal of Nuclear Materials* **2011**, *416*, 75-79, DOI 10.1016/j.jnucmat.2010.11.092.
- [146] M. F. ASHBY, « The deformation of plastically non-homogeneous materials », *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **1970**, *21*, 399-424, DOI 10.1080/14786437008238426.
- [147] S. I. WRIGHT, M. M. NOWELL, D. P. FIELD, « A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction », *Microscopy and Microanalysis* **2011**, *17*, 316-329, DOI 10.1017/S1431927611000055.
- [148] H. GAO, Y. HUANG, « Geometrically necessary dislocation and size-dependent plasticity », *Scripta Materialia* **2003**, *48*, 113-118, DOI 10.1016/S1359-6462(02)00329-9.
- [149] L. CHECHIK, N. A. BOONE, L. R. STANGER, P. HONNIBALL, F. FREEMAN, G. BAXTER, J. R. WILLMOTT, I. TODD, « Variation of texture anisotropy and hardness with build parameters and wall height in directed-energy-deposited 316L steel », *Additive Manufacturing* **2021**, *38*, 101806, DOI 10.1016/j.addma.2020.101806.
- [150] Y. ZHANG, B. HUANG, J. LI, « Microstructural Evolution with a Wide Range of Solidification Cooling Rates in a Ni-Based Superalloy », *Metallurgical and Materials Transactions A* **2013**, *44*, 1641-1644, DOI 10.1007/s11661-013-1645-7.
- [151] W. ZHANG, L. LIU, X. ZHAO, T. HUANG, Z. YU, M. QU, H. FU, « Effect of cooling rates on dendrite spacings of directionally solidified DZ125 alloy under high thermal gradient », *Rare Metals* **2009**, *28*, 633-638, DOI 10.1007/s12598-009-0121-4.

- [152] Z. SHU, Z. CHEN, L. WANG, X. WEI, W. LI, Z. ZHENG, « Microstructure evolution and formation mechanism of a crack-free nickel-based superalloy fabricated by laser engineered net shaping », *Optics & Laser Technology* **2020**, *128*, 106222, DOI 10.1016/j.optlastec.2020.106222.
- [153] M. P. SINGH, E. F. OLU, P. PANDEY, K. CHATTOPADHYAY, « Thermophysical and magnetic properties of Co-Ni-Mo-Al-Ta class of tungsten free Co-based superalloys », *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *879*, 160379, DOI 10.1016/j.jallcom.2021.160379.
- [154] S. SURESH, A. GIANNAKOPOULOS, « A new method for estimating residual stresses by instrumented sharp indentation », *Acta Materialia* **1998**, *46*, 5755-5767, DOI 10.1016/S1359-6454(98)00226-2.
- [155] S. CARLSSON, P. LARSSON, « On the determination of residual stress and strain fields by sharp indentation testing. : Part I : theoretical and numerical analysis », *Acta Materialia* **2001**, *49*, 2179-2191, DOI 10.1016/S1359-6454(01)00122-7.
- [156] S. CARLSSON, P. LARSSON, « On the determination of residual stress and strain fields by sharp indentation testing. : Part II : experimental investigation », *Acta Materialia* **2001**, *49*, 2193-2203, DOI 10.1016/S1359-6454(01)00123-9.
- [157] X. WANG, Y. K. CHOU in Volume 2A : Advanced Manufacturing, ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, « A Method to Estimate Residual Stress in Metal Parts Made by Selective Laser Melting », American Society of Mechanical Engineers, Houston, Texas, USA, **2015**, V02AT02A015, DOI 10.1115/IMECE2015-52386.
- [158] F. SOFFEL, K. PAPIS, M. BAMBACH, K. WEGENER, « Laser Preheating for Hot Crack Reduction in Direct Metal Deposition of Inconel 738LC », *Metals* **2022**, *12*, 614, DOI 10.3390/met12040614.
- [159] M. GÄUMANN, C. BEZENÇON, P. CANALIS, W. KURZ, « Single-crystal laser deposition of superalloys : processing–microstructure maps », *Acta Materialia* **2001**, *49*, 1051-1062, DOI 10.1016/S1359-6454(00)00367-0.
- [160] J. HUNT, « Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic », *Materials Science and Engineering* **1984**, *65*, 75-83, DOI 10.1016/0025-5416(84)90201-5.
- [161] M. HAINES, A. PLOTKOWSKI, C. FREDERICK, E. SCHWALBACH, S. BABU, « A sensitivity analysis of the columnar-to-equiaxed transition for Ni-based superalloys in electron beam additive manufacturing », *Computational Materials Science* **2018**, *155*, 340-349, DOI 10.1016/j.commatsci.2018.08.064.
- [162] L. NASTAC, J. VALENCIA, M. TIMS, F. DAX, « Advances in the Solidification of IN718 and RS5 Alloys » in *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives (2001)*, TMS, **2001**, p. 103-112, DOI 10.7449/2001/Superalloys\_2001\_103\_112.
- [163] C. LIU, Y. SUN, M. WEN, T. HE, J. YU, « Effect of Cr addition on microstructure and welding solidification cracking susceptibility of Co-Al-W based superalloys », *Journal of Manufacturing Processes* **2020**, *56*, 820-829, DOI 10.1016/j.jmapro.2020.03.049.
- [164] Y. CHEN, F. XUE, C. WANG, X. LI, Q. DENG, X. YANG, H. LONG, W. LI, L. YANG, A. LI, « Effect of Cr on the microstructure and oxidation properties of Co-Al-W superalloys studied by in situ environmental TEM », *Corrosion Science* **2019**, *161*, 108179, DOI 10.1016/j.corsci.2019.108179.

- [165] B. OHL, D. C. DUNAND, « Effects of Ni and Cr additions on  $\gamma + \gamma'$  microstructure and mechanical properties of W-free Co–Al–V–Nb–Ta-based superalloys », *Materials Science and Engineering : A* **2022**, *849*, 143401, DOI 10.1016/j.msea.2022.143401.
- [166] L. WANG, M. OEHRING, Y. LI, L. SONG, Y. LIU, A. STARK, U. LORENZ, F. PYCZAK, « Microstructure, phase stability and element partitioning of  $\gamma$ - $\gamma'$  Co-9Al-9W-2X alloys in different annealing conditions », *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *787*, 594-605, DOI 10.1016/j.jallcom.2019.01.289.
- [167] X. ZHUANG, L. LI, Q. FENG, « Effects of Al, Cr, and Ti on the Oxidation Behaviors of Multi-component  $\gamma/\gamma'$  CoNi-Based Superalloys » in *Superalloys 2020*, Springer International Publishing, **2020**, p. 870-879, DOI 10.1007/978-3-030-51834-9\_85.
- [168] E. A. LASS, « The effects of Fe and Si on the phase equilibria in a  $\gamma'$ -strengthened Co-Al-W-based superalloy », *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *825*, 154158, DOI 10.1016/j.jallcom.2020.154158.
- [169] G. LEMAITRE, Influence de la granulométrie sur l'évolution microstructurale et mécanique d'un superalliage base nickel, l'Astroloy, élaboré par la métallurgie des poudres, Mémoire, CNAM Paris, **1992**.
- [170] G. KNAPP, N. RAGHAVAN, A. PLOTKOWSKI, T. DEBROY, « Experiments and simulations on solidification microstructure for Inconel 718 in powder bed fusion electron beam additive manufacturing », *Additive Manufacturing* **2019**, *25*, 511-521, DOI 10.1016/j.addma.2018.12.001.
- [171] A. PLOTKOWSKI, J. FERGUSON, B. STUMP, W. HALSEY, V. PAQUIT, C. JOSLIN, S. BABU, A. MARQUEZ ROSSY, M. KIRKA, R. DEHOFF, « A stochastic scan strategy for grain structure control in complex geometries using electron beam powder bed fusion », *Additive Manufacturing* **2021**, *46*, 102092, DOI 10.1016/j.addma.2021.102092.

## Résumé

Suite à leur découverte récente, les superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$  ont montré des caractéristiques mécaniques à haute température pouvant rivaliser avec celles des superalliages à base de nickel. Bien que la fabrication additive (FA) offre la possibilité de réduire les étapes d'élaboration des pièces, cette technique n'avait jusqu'à présent encore jamais été mise en œuvre pour cette nouvelle famille d'alliages.

Ce travail vise à étudier l'élaboration par FA-DED (projection de poudre et fusion laser) de ces nouveaux alliages. Après la caractérisation microstructurale complète des échantillons bruts de fabrication, cette étude s'est concentrée sur la compréhension des mécanismes de fissuration et de leurs origines lors de l'élaboration par DED des superalliages à base de cobalt. Plusieurs causes intrinsèques au procédé et aux alliages ont été identifiées, ce qui a permis de proposer des solutions pour réduire la sensibilité de ces alliages à la fissuration. L'optimisation des paramètres d'élaboration et des stratégies de lasage permet le contrôle de la microstructure brute de FA ainsi que des gradients thermiques lors de l'élaboration, et ainsi a mené à la réduction de la fissuration. De même, des modifications chimiques adéquates ont permis de réduire voire de supprimer la fissuration sans pour autant dégrader les propriétés à chaud des alliages.

Ce travail de thèse offre des voies d'élaboration par fabrication additive laser permettant d'obtenir des superalliages à base de cobalt biphasés  $\gamma/\gamma'$  sains. Ces voies peuvent être transposées, en général, aux superalliages élaborés par FA.

**Mots-clés** : Fabrication additive, DED, Superalliage à base de cobalt, Fissuration en phase liquide, Contrôle de la microstructure, Éléments mineurs

## Abstract

Following their recent discovery, two-phase  $\gamma/\gamma'$  cobalt-based superalloys have shown good mechanical properties at high temperature that can compete with those of nickel-based superalloys. Their elaboration by laser additive manufacturing (AM) had never been realised although it offers the possibility of reducing the parts elaboration steps.

This work aims to study the manufacturing by the DED process of these new alloys. After a complete microstructural characterisation of the as-built samples, this study focuses on the understanding of the cracking mechanisms and their origins during the elaboration of cobalt-based superalloys. Several causes intrinsic to the process and the alloys have been identified, which allowed us to propose solutions in order to reduce the crack sensitivity of the alloys. The monitoring of the as-built microstructure and the thermal gradients during the AM process has led to a reduction of the crack occurrence. In addition, appropriate chemical modifications kept reducing and even eliminated cracks without degrading the hot properties of the alloys.

This thesis work provides solutions for the elaboration of crack-free  $\gamma/\gamma'$  cobalt-based superalloys by DED. These solutions can be extended to every superalloy elaborated by AM.

**Keywords** : Additive manufacturing, DED, Cobalt-based superalloy, Hot cracking, Microstructure monitoring, Minor elements